ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

Présentée au concours d'agrégation du 15 février 1894.

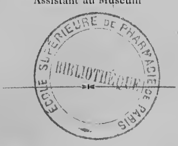
(SECTION DE PHYSIQUE, CHIMIE ET TOXICOLOGIE)

DE L'ALLOTROPIE DES CORPS SIMPLES

PAR

M. Daniel BERTHELOT

Docteur ès-sciences physiques
Pharmacien supérieur
Assistant au Muséum



PARIS
G. STEINHEIL, ÉDITEUR
2, RUE CASIMIR-DELAVIGNE, 2
1894

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

THÈSE

Présentée au concours d'agrégation du 15 février 1894.

(SECTION DE PHYSIQUE, CHIMIE ET TOXICOLOGIE)

DE L'ALLOTROPIE DES CORPS SIMPLES

PAR

M. Daniel BERTHELOT

Docteur ès-sciences physiques
Pharmacien supérieur
Assistant au Muséum

PARIS
G. STEINHEIL, ÉDITEUR
2, RUE CASIMIR-DELAVIGNE, 2
1894

JUGES DU CONCOURS

MM. Riche, *président.*
Jungfleisch.
Bouchardat.
Moissan.
Villiers-Moriamé.
Jacquemin.
Massol.

JUGES SUPPLÉANTS

MM. Le Roux.
Leidié.
Gautier.
Béhal.

Secrétaire

M. Madoulé.

Candidats

MM. Astre.
Berthelot.
Causse.
Imbert.
Meslans.
Moureu.
Ouvrard.
~~Rouvier.~~

INTRODUCTION

C'est à Lavoisier que remonte la notion des corps simples, c'est-à-dire des éléments que nous ne pouvons réduire par nos moyens actuels en éléments plus simples, et dont le poids se conserve invariable à travers les réactions chimiques.

L'expérience célèbre de Lavoisier sur la combustion du diamant, complétée par celle de Davy qui constata que le seul produit de la combustion était l'acide carbonique, tendait à montrer qu'un même corps simple peut se présenter sous plusieurs états différents.

Mais cette conclusion ne fut pas tirée tout d'abord.

On admit en effet pendant longtemps que l'identité de la composition chimique entraînait l'identité des propriétés. C'était même un axiome pour Haüy, l'un des fondateurs de la cristallographie.

Cependant les expériences faites sur divers corps composés ne tardèrent pas à établir qu'une même substance, telle que le carbonate de chaux, pouvait exister avec une composition identique et plusieurs formes cristallines différentes.

Les recherches poursuivies sur le gaz de l'huile et le gaz oléfiant, qui offrent la même composition centésimale, sur les deux oxydes d'étain, sur les diverses variétés d'acide phosphorique, sur les acides fulminique, cyanique et cyanurique, donnèrent lieu à des controverses prolongées. Leur interprétation était encore douteuse quand Berzélius reconnut que l'acide tartrique

et l'acide racémique possèdent exactement la même composition, le même équivalent et la même capacité de saturation.

Il proposa en 1831 le nom d'*isomérie* pour exprimer ces phénomènes : les corps isomères sont ceux qui possèdent la même composition et le même équivalent, par opposition aux corps *polymères* dont l'équivalence est multiple. L'isomérie elle-même résulte de l'arrangement différent des parties. Et quand cet arrangement porte sur les éléments chimiques d'un composé, il a reçu le nom de *métamérie*. Mais ces notions, faciles à concevoir pour les corps composés, sont plus obscures pour les corps simples. Aussi Berzélius créa-t-il un nom spécial pour l'isomérie dans les corps simples : le nom d'*allotropie*.

La notion de l'allotropie des corps simples a attiré particulièrement l'attention des chimistes. Elle amène naturellement l'esprit à soulever le problème de l'unité de la matière.

Les anciennes observations de Lavoisier et de Davy sur le diamant et le charbon, interprétées sous le nouveau point de vue, ont fourni l'un des premiers exemples d'allotropie, développé encore par l'étude des graphites.

On y a joint successivement l'étude du soufre, sous différentes formes cristallines incompatibles et même à l'état amorphe, l'étude des états multiples du phosphore, de l'arsenic, du sélénium, du tellure, du bore, du silicium, etc., et celle plus remarquable encore de l'ozone, état isomérique gazeux de l'oxygène. Enfin, les métaux mêmes ont présenté des phénomènes analogues.

Ainsi se sont multipliés les exemples de ce fait singulier : un corps simple peut se présenter sous plusieurs états offrant des propriétés physiques et chimiques si différentes qu'on devrait les considérer comme des éléments différents, si chacun d'eux

ne possédait pas un même caractère chimique fondamental, à savoir la faculté de former à poids égal un composé identique, par exemple le même poids d'acide carbonique pour un même poids des diverses variétés de carbone, le même poids d'acide phosphorique pour un même poids des variétés de phosphore, etc.

Examinons maintenant quelques-uns des caractères généraux que l'expérience manifeste dans les états allotropiques des corps simples.

Tout d'abord se présente une question fondamentale.

L'allotropie d'un corps simple est-elle d'ordre physique ou bien d'ordre chimique ?

Peut-elle résister à la combinaison, de telle sorte que deux états allotropiques fourniraient deux séries de composés distincts, tant qu'on ne les soumettrait pas à des réactions suffisamment énergiques pour les ramener à un état identique. La question est d'autant plus légitime qu'il existe des corps simples reconnus de tous, tels que le nickel et le cobalt, doués d'un poids équivalent identique, mais distincts jusqu'ici dans toutes leurs combinaisons. On se trouverait alors en présence de cas qui approcheraient singulièrement de la transmutation des éléments.

Berzélius pensait qu'une diversité semblable, quoique moins profonde, existait pour les états allotropiques d'un même élément ; il citait de nombreux exemples à l'appui de son opinion. Selon lui, il y aurait deux séries parallèles de sulfures de phosphore, l'une dans laquelle ce corps existerait à l'état de phosphore blanc, l'autre dans laquelle il existerait à l'état de phosphore rouge.

C'est là un point qui est resté controversé pour le phosphore, l'existence de deux séries parallèles n'étant pas démontrée pour cet élément. Mais l'allotropie peut répondre à des fonctions diffé-

rentes, comme M. Berthelot l'avait pensé autrefois pour le soufre.

La démonstration de ce genre d'hypothèses est très difficile, car il faudrait pouvoir préparer des corps composés différents par synthèse en partant des diverses variétés des corps simples, et inversement régénérer ces variétés au moyen de composés correspondants.

On doit faire ressortir, dans cet ordre de considérations, les faits capitaux découverts par MM. Brodie et Berthelot sur les graphites et les composés qui en dérivent.

Les graphites, en effet, soumis à l'action d'un agent oxydant, donnent des oxydes graphitiques spéciaux pour chaque variété de graphite et que les autres composés du carbone ne fournissent pas. Chacun de ces oxydes graphitiques produit des dérivés spéciaux, qui le régénèrent, et ce n'est que par une oxydation beaucoup plus profonde qu'on les ramène tous à l'état d'acide carbonique.

Quelle est la cause de l'isomérie des corps simples ?

Résulte-t-elle, comme c'est souvent le cas pour les corps composés, de groupements différents des molécules, c'est-à-dire ici de la combinaison des molécules avec elles-mêmes, ou, si l'on préfère, de l'inégale condensation d'une même substance ? Sans discuter pour le moment les formules hypothétiques de ces condensations, il est certain que cette explication paraît s'imposer pour le cas de l'ozone, gaz isomérique avec l'oxygène, mais une fois et demie aussi condensé. Elle est également très vraisemblable pour le carbone, d'après les recherches de M. Berthelot sur la génération des divers états de ce corps simple, par les condensations et décompositions progressives des carbures d'hydrogène. Les états du soufre et des métaux rentrent peut-être dans ce cas.

Les variétés allotropiques des éléments n'offrent pas seulement des poids moléculaires différents, mais encore des quantités d'énergie différentes sous le même poids.

En effet, les mesures thermiques montrent qu'il y a dégagement ou absorption de chaleur dans le passage d'un état isomérique à un autre, et que les divers états d'un même corps possèdent des chaleurs de combustion différentes.

Par exemple, la combustion de 12 gr. de carbone à l'état de diamant dégage 94^{c}3; tandis que celle de 12 gr. de carbone à l'état de charbon dégage 97^{c}6 en produisant le même poids d'acide carbonique. Ce qui répond à une différence d'énergie de 3^{c}3.

Ces contrastes thermiques, qui sont liés à la quantité d'énergie que contiennent les corps, nous rendent compte dans une certaine mesure de leurs affinités inégales. Ils nous montrent pourquoi l'activité chimique des uns est exaltée, tandis que celle des autres est comme amortie. Je n'insiste pas sur les différences de chaleur spécifique, dont la signification est plus incertaine, à cause des variations de cette propriété pour un même corps suivant la température.

Quant aux différences qui tiennent aux propriétés extérieures des corps, comme leur couleur ou leur odeur, et même les formes cristallines qu'ils affectent, elles paraissent moins importantes, et insuffisantes pour permettre à elles seules de conclure à des différences chimiques de structure moléculaire, c'est-à-dire à de véritables variétés allotropiques.

Ces notions générales étant établies, nous allons passer en revue les divers cas d'allotropie connus, soit parmi les métalloïdes, soit parmi les métaux.

ÉTATS ALLOTROPIQUES DES MÉTALLOIDES

OZONE

Van Marum observa que. lorsqu'on fait passer dans l'oxygène contenu dans un tube fermé, les étincelles d'une machine électrique, le gaz dégage une odeur particulière et acquiert la faculté de se combiner au mercure à la température ordinaire.

Schœnbein reconnut en 1840 que le gaz dégagé par l'électrolyse de l'eau offre ces caractères (1).

Il prépara ce même corps en faisant passer de l'air sur du phosphore. Il lui donna le nom d'ozone et en étudia les principales propriétés. Il constata que le caractère principal de ce corps est d'offrir des propriétés oxydantes plus marquées que l'oxygène : il oxyde à froid les principaux métaux, même le mercure et l'argent, il met en liberté l'iode de l'iodure de potassium, ce qui permet d'utiliser ce corps comme réactif de l'ozone ; il brûle les corps organiques.

Mais ces expériences n'établissaient pas la nature de l'ozone ; on le regardait généralement comme un produit d'oxydation de l'hydrogène, supérieur à l'eau oxygénée, et l'on attribuait son odeur à la présence d'un composé oxygéné de l'azote.

MM. Marignac et de la Rive établirent la véritable nature de l'ozone. Ils montrèrent que ce corps prenait naissance quand on soumettait de l'oxygène pur et sec à l'action de l'électricité. Ils

(1) C. R., t. XXX.

conclurent que l'ozone n'était qu'une modification allotropique de l'oxygène produite par l'électricité.

Cette découverte faite sur un corps aussi important que l'oxygène, était inattendue. Aussi émit-on d'abord quelques doutes sur les conclusions de MM. Marignac et de la Rive. Il est fort difficile d'avoir de l'oxygène pur et sec, et d'autre part la quantité d'oxygène transformé en ozone dans les expériences précédentes était très faible. Dès lors ne pouvait-on pas l'attribuer à des traces d'impureté de l'oxygène primitif ?

MM. Fremy et Becquerel (1) levèrent ces doutes. Pour prouver que l'ozone ne contenait ni azote ni hydrogène, ils préparèrent l'oxygène par des méthodes variées : oxyde de manganèse, oxyde de mercure, oxyde d'argent, chlorate de potasse, et le mirent en présence d'un corps susceptible d'absorber l'ozone (argent humide ou iodure de potassium) dans des tubes de verre, scellés à la lampe.

Ils y firent passer des étincelles électriques pendant plusieurs jours, et constatèrent alors, en cassant la pointe des tubes sous l'eau, que le liquide les remplissait entièrement. Tout le gaz était donc devenu absorbable à froid par l'argent ou l'iodure de potassium. Cette expérience était décisive.

M. Andrews confirma cette conclusion par une autre méthode.

Il alla plus loin et montra que la formation de l'ozone est accompagnée par une diminution de volume du gaz condensé.

En se servant d'un tube fermé muni d'un petit manomètre à acide sulfurique, il constata que, sous l'action de l'électricité le volume de l'oxygène diminuait d'un douzième. Si, à ce moment, on porte le tube vers 250° ou 300°, on constate, après le refroi-

(1) *Annales de chimie et physiq.*, t. XXXV.

dissement, que le volume est redevenu égal au volume primitif : l'ozone a été détruit par la chaleur.

Mais comme la transformation de l'oxygène en ozone dans ces conditions est très incomplète, M. Andrews chercha à connaître la quantité d'ozone produite en introduisant dans son tube des ampoules remplies de mercure ou d'iodure de potassium additionné d'acide chlorhydrique, dont il déterminait la rupture à la fin de l'expérience. Fait curieux : l'ozone se détruit en oxydant le mercure ou en décomposant l'iodure de potassium, mais il ne se produit pas de variation de volume. La manière la plus simple d'expliquer ce fait est d'admettre que l'ozone se décompose en oxygène libre, dont le volume est égal au sien, et en oxygène absorbable qui disparaît, et que l'oxydation qu'il produit est due à la quantité d'oxygène qu'un certain volume d'ozone renferme en plus que le même volume d'oxygène ordinaire. L'équation suivante représente par suite l'action du mercure sur l'ozone :

$$O^{n+1} + Hg = HgO + O^n$$

M. Soret (1) a établi le nombre véritable de molécules d'oxygène et la grandeur réelle de la molécule d'ozone par des expériences de diffusion. Il a reconnu que 271 volumes d'ozone se diffusent dans le même temps que 227 volumes de chlore, et comme les vitesses de diffusion sont en raison inverse des racines carrées des densités (Graham), on a pour la densité de l'ozone :

$$\frac{x}{35.5} = \left(\frac{227}{271}\right)^2$$

d'où $x = 24.8$ (pour H = 1).

La densité de l'ozone est sensiblement égale à une fois et

(1) C. R., LXII.

demie celle de l'oxygène, ou, ce qui revient au même, l'ozone est formé de 3 volumes d'oxygène condensés en 2 volumes.

D'après cela, la molécule d'ozone peut être regardée comme renfermant 3 atomes : oo,o ; la molécule d'oxygène ordinaire n'en renfermant que deux : oo. On s'explique ainsi que l'ozone qui renferme son volume d'oxygène ordinaire, traité par l'iodure de potassium, perde un atome d'oxygène sans changer de volume, et que, d'autre part, si on le décompose par la chaleur, son volume augmente de moitié.

Le tiers seulement de l'ozone agit comme oxydant : c'est ce que confirme la quantité d'iode mise en liberté.

$$O^3 + 2\,KI + 2\,HCl = O^2 + H^2O + I^2 + 2\,KCl$$

Le chlorure stanneux, l'essence de térébenthine agissent autrement et fixent l'ozone en totalité. Dans ce cas, la diminution de volume de l'oxygène ozonisé est double de ce que serait l'augmentation de volume par la chaleur.

La transformation de l'oxygène en ozone a lieu avec absorption de chaleur. M. Berthelot (1) a mesuré cette quantité en oxydant l'acide arsénieux par l'ozone. Au contact de l'acide, l'ozone régénère les deux tiers d'oxygène ordinaire, pendant que l'acide arsénieux prend l'autre tiers en passant à l'état d'acide arsénique.

Connaissant la quantité de chaleur qui correspond à la transformation d'un équivalent d'acide arsénieux en acide arsénique, et sachant que le poids de l'ozone mis en œuvre est triple de celui de l'oxygène absorbé par l'acide arsénieux, on en déduit la chaleur de formation de l'ozone qui est égale à —30^c, 7 pour la molécule $O^3 = 48$ gr.

Cette quantité de chaleur devenant libre au moment du changement de l'ozone en oxygène, on s'explique ses remarquables

(1) *Ann. de chim. et phys.* (5), X.

propriétés oxydantes. Cette absorption de chaleur, au moment où l'oxygène se condense pour donner de l'ozone, est d'autant plus remarquable que d'habitude toute condensation dégage de la chaleur.

L'ozone étant formé avec absorption de chaleur, se décompose par une compression brusque, avec une détonation accompagnée d'un éclair jaunâtre.

L'ozone n'est pas stable : il se transforme spontanément en oxygène dès la température ordinaire. La vitesse de destruction croît avec la température. Elle est d'autant plus grande que le gaz est plus riche. L'ozone n'a donc pas de tension finie de dissociation, ce qui concorde avec sa formation endothermique (Berthelot). Il contraste avec les polymères formés avec dégagement de chaleur, dont M. Troost a étudié les tensions de dissociation.

L'ozone étant un corps endothermique ne se produit directement que grâce à l'intervention d'une énergie étrangère (chaleur ou électricité), ou à la faveur de réactions chimiques dégageant de la chaleur.

Ainsi l'oxydation lente du phosphore au contact de l'air humide dégageant de la chaleur, est toujours accompagnée de production d'ozone.

L'action de l'acide sulfurique sur la baryte dégageant de la chaleur, on prépare de l'oxygène ozonisé en faisant réagir l'acide sulfurique sur le bioxyde de baryum au-dessous de 75° (Houzeau).

MM. Troost et Hautefeuille ont obtenu l'ozone par l'action directe de la chaleur. Ils faisaient passer de l'oxygène dans un tube de porcelaine chauffé à 1000°; ce tube était traversé par un tube d'argent maintenu froid au moyen d'un courant d'eau; la

surface du tube froid se recouvrait de peroxyde d'argent. De plus, en extrayant l'oxygène ozonisé par la chaleur et en le refroidissant brusquement, on obtenait un gaz décolorant l'indigo et produisant les réactions de l'ozone.

De même que la chaleur, l'électricité peut transformer l'oxygène en ozone : c'est ce qui arrive quand on fait passer à travers un tube rempli d'oxygène une série d'étincelles électriques ou mieux l'effluve électrique. Pareillement, l'oxygène dégagé dans l'électrolyse de l'eau acidulée par l'acide sulfurique ou l'acide chromique contient un peu d'ozone.

Dans la pratique, les appareils les plus commodes sont ceux qui utilisent l'effluve électrique ; la quantité d'ozone produite varie fort peu avec la pression, mais elle varie beaucoup avec la température. A la température ordinaire, l'oxygène ne renferme que 90 à 100 milligr. d'ozone par litre; mais en opérant à —88° dans le protoxyde d'azote liquide, on obtient de l'oxygène contenant plus de 50 p. 100 de son poids d'ozone (MM. Hautefeuille et Chappuis).

L'ozone paraît incolore sous une faible épaisseur ; mais sous une épaisseur plus grande il est coloré en bleu, comme on peut le constater en interposant entre l'œil et une surface blanche un tube de 2 mètres de long traversé par un courant très lent d'oxygène sortant d'un appareil à effluves.

MM. Hautefeuille et Chappuis ont obtenu l'ozone liquide en gouttelettes d'un bleu indigo. A cet effet, ils comprimaient à 125 atmosphères et refroidissaient à —105° (température d'ébullition de l'éthylène liquéfié) de l'oxygène ozonisé dans l'éprouvette de l'appareil Cailletet. En détendant brusquement le gaz, ils virent le tube devenir incolore, tandis qu'il se déposait une gouttelette de liquide bleu.

Résumons dans le tableau suivant les différences entre les propriétés de l'oxygène ordinaire et celles de l'ozone.

PROPRIÉTÉS DE L'OXYGÈNE A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE.	PROPRIÉTÉS DE L'OZONE A LA TEMPÉRATURE ORDINAIRE.
— Gaz incolore, inodore.	— Gaz coloré en bleu sous une grande épaisseur, très odorant.
— Densité = 1,1056.	— Densité = 1,656.
— Amené à l'état liquide, bout à — 181° sous la pression atmosphérique.	— Amené à l'état liquide, bout à —106° sous la pression atmosphérique.
— Sans action sur le tournesol bleu et sur l'indigo.	— Décolore le tournesol bleu et l'indigo.
— N'agit pas sur le caoutchouc.	— Corrode le caoutchouc.
— N'oxyde pas l'argent humide.	— Oxyde l'argent humide.
— Ne décompose pas immédiatement l'iodure de potassium étendu.	— Agit rapidement sur l'iodure de potassium et met une partie de l'iode en liberté avec production d'iodates, etc.
— Sans action sur l'ammoniaque et sur l'hydrogène phosphoré.	— Brûle l'ammoniaque et la transforme en nitrate; brûle l'hydrogène phosphoré avec émission de lumière.
— Ne réagit pas sur l'acide chlorhydrique à froid.	— Décompose l'acide chlorhydrique et met le chlore en liberté.
— N'agit pas à froid sur un grand nombre de corps oxydables.	— Est un agent puissant d'oxydation dès la température ordinaire.
— Très stable à toutes les températures.	— Se détruit spontanément, surtout si on élève la température.

M. Schœnbein (1) a conclu de certaines expériences à l'existence d'un troisième état allotropique qu'il nommait l'antozone. L'ozone serait de l'oxygène négatif, l'antozone de l'oxygène positif, et l'oxygène ordinaire serait formé par la combinaison des deux précédents. Il avait cru remarquer que l'ozone présentait des propriétés différentes suivant son mode de préparation : le gaz préparé par électrisation de l'oxygène colorerait du papier

(1) *Journ. für prakt. Chemie*, t. LXXXVI.

imprégné de sulfate de protoxyde de manganèse ou de sous-acétate de plomb, tandis que le gaz préparé avec le bioxyde de baryum ne présenterait pas cette propriété. L'oxygène existerait à l'état d'ozone dans les peroxydes de plomb, de manganèse, d'argent ; à l'état d'antozone dans le bioxyde de baryum, l'eau oxygénée, etc.

Il appuyait son opinion sur l'action qu'exerce l'ozone sur l'eau oxygénée, où il supposait la présence de l'antozone. On sait qu'il se forme de l'eau et de l'oxygène ordinaire.

$$\overset{-}{O} + H^2\overset{-}{O}\overset{+}{O} = H^2O + \overset{+}{O}\overset{-}{O}$$

Ces vues curieuses n'ont pas été adoptées. On n'a pu constater en effet de différences réelles entre les propriétés de l'ozone préparé par les divers procédés connus.

Quant aux propriétés du prétendu antozone, ce sont en réalité celles des peroxydes dans lesquels on le suppose.

HYDROGENIUM

On ne connaît pas d'état allotropique de l'hydrogène libre, les faits cités à cet égard n'ayant pas été vérifiés, mais l'étude de ses composés avec plusieurs métaux a conduit certains chimistes à admettre qu'il y existe à l'état d'hydrogenium ou hydrogène solide.

Quoique ce soit là une hypothèse fort discutable, il est nécessaire d'indiquer les faits sur lesquels elle repose.

L'hydrogène a une grande tendance à se fixer sur les métaux. L'argent, le cuivre, l'or, le fer, le nickel, le cobalt, le manganèse, l'aluminium, le magnésium en absorbent des quantités sensibles; mais de tous les métaux le platine et le palladium sont ceux qui offrent cette propriété au plus haut degré.

Le palladium absorbe jusqu'à 980 fois son volume d'hydrogène, quand on l'emploie à l'état de lame mince comme électrode négative dans l'électrolyse de l'eau acidulée.

Graham (1) envisageait ce corps comme formé par un alliage de palladium et d'hydrogène. Les expériences de dissociation de MM. Troost et Hautefeuille (2) ont confirmé cette manière de voir et établi l'existence d'hydrures définis tels que Pd^2H.

La faculté du platine pour condenser l'hydrogène est connue depuis longtemps. M. Berthelot en a fait une étude spéciale (3),

(1) *Philosoph. Trans.*, 1866.
(2) *Ann. de phys. et chim.* (5), II.
(3) *Ann. de chim. et phys.* (5), XXX.

et il a obtenu deux hydrures définis, dont l'un est dissocié vers la température ordinaire, tandis que l'autre résiste à une température de 200°, même dans le vide. Ce dernier est formé avec un dégagement de + 17^{c},0 pour 1 gr. d'hydrogène combiné et il s'unit avec une nouvelle dose d'hydrogène égale à la moitié de la précédente, pour former l'hydrure dissociable en dégageant + 8^{c},7 par gramme d'hydrogène. Ce sont ces composés dont la formation détermine l'inflammation d'un mélange d'hydrogène et d'oxygène dans une expérience classique.

Le potassium et le sodium fournissent des hydrures analogues: K^2H, et Na^2H.

Il s'agit donc en réalité de combinaisons définies, douées de propriétés spécifiques, et non d'un état isomérique spécial de l'hydrogène. Si l'hydrogène y prend l'état solide, c'est au même titre que l'oxygène uni au cuivre dans l'oxyde de cuivre. J'ai dû parler de ces faits à cause de l'hypothèse de l'hydrogenium ; mais je ne m'y étendrai pas davantage, l'hydrogène libre n'offrant aucun état allotropique.

CHLORE

D'après Draper, le chlore soumis à l'action des rayons solaires subirait une transformation analogue à celle de l'oxygène en ozone. Favre avait cru que dans ses actions chimiques le chlore insolé dégageait plus de chaleur que le chlore ordinaire. Mais MM. Frémy et Becquerel ont montré que le chlore ne devient plus actif que lorsqu'il est humide et par suite renferme des traces de composés oxygénés. M. Berthelot (1) est arrivé aux mêmes conclusions par ses mesures thermiques. Il a montré que le chlore décompose toujours l'eau dès la température ordinaire, mais avec une intensité variable : les différences observées dans sa chaleur de réaction proviennent de ce que l'état final des systèmes n'est pas le même, circonstance que Favre n'avait pas soupçonnée. Quand on assure l'identité de l'état initial et de l'état final, la chaleur totale dégagée est identique.

C'est ici le lieu de rappeler que, d'après les expériences de V. Meyer, les molécules gazeuses du chlore, du brome et de l'iode tendent à se dédoubler sous l'influence d'une température excessivement élevée, de façon que le poids de la molécule de ces éléments, celle de l'iode en particulier, vers 1500°, se rapproche de la moitié du poids atomique observé à des températures peu élevées.

Cela constitue en réalité deux états allotropiques, inégalement condensés, pour chacun de ces éléments, réputés jusqu'ici les types des éléments monovalents.

(1) *Ann. de chim. et phys.* (5), V.

SOUFRE

Le soufre se présente sous divers états allotropiques, tant à l'état solide qu'à l'état gazeux. Commençons par ces derniers.

Soufre en vapeur. — Ces états existent à des températures différentes.

En effet, la densité de la vapeur de soufre, prise à 500° par Dumas, est égale à 6,654, valeur trois fois plus forte que celle de 2, 2 qui résulterait du poids atomique, et que faisait prévoir l'analogie du soufre et de l'oxygène.

M. Troost a obtenu le même nombre 6,6 en opérant à 440° sous des pressions réduites de 100 et 60 millimètres, de manière à s'éloigner du point d'ébullition sans élever la température.

La vapeur du soufre dans ces conditions est donc comparable jusqu'à un certain point à l'ozone ; elle est même deux fois aussi condensée. Le soufre gazeux vers 500° est un polymère tricondensé du véritable élément soufre.

Cette variété allotropique se détruit par l'élévation de la température ; la densité de vapeur diminue en effet progressivement ; à 605° elle est égale à 2,93, puis à partir de 860° elle devient constante et égale à 2, 2, nombre conforme à l'équivalent du soufre. La vapeur du soufre, polymérisée à 500°, devient à partir de 800° la vapeur du soufre normal.

Dans l'intervalle de ces deux températures, on peut admettre que la vapeur est constituée par un mélange des deux états, en dissociation l'un par rapport à l'autre.

Ces conclusions trouvent une confirmation dans l'étude des spectres de la vapeur de soufre.

Selon que la vapeur est condensée ou à l'état normal, on observe soit le spectre primaire (spectre de bandes), soit le spectre secondaire (spectre de lignes) (Salet) (1). Le spectre d'absorption manifeste révèle des modifications analogues (Gernez) (2).

Soufre solide. — A l'état ordinaire, c'est un solide jaune citron incolore, insipide, mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité.

Si on chauffe progressivement le soufre, on voit ses propriétés physiques varier comme s'il subissait plusieurs transformations moléculaires. Il fond à 113°. De 113° à 120° il est fluide, jaune et transparent. Peu à peu il se colore en brun et devient visqueux. Vers 200° il est si visqueux qu'on peut retourner le vase sans qu'il s'écoule. A 250° il redevient fluide, tout en restant coloré en brun. Enfin il bout à 447°,3 sous la pression de 760 millim. de mercure (V. Regnault).

Quand on le laisse refroidir, il passe par les mêmes phases. Un thermomètre placé dans la masse accuse vers 230° un arrêt dans l'abaissement de la température, ce qui indique un dégagement de chaleur et le passage du soufre à un état différent. Deux autres arrêts analogues se manifestent, l'un vers 170°, l'autre vers 140°.

Le coefficient de dilatation du soufre liquide ne croît pas régulièrement avec la température, mais il décroît entre 130° et 170° et passe par un minimum entre 160° et 170° (Despretz, Moitessier, Pisati).

Si l'on refroidit brusquement par immersion dans l'eau froide

(1) *Ann. de chim. et phys.* (4), XXVIII.
(2) C. R., LXXIV.

du soufre liquide porté à 120° et même à 140°, on obtient un solide jaune citron et friable, entièrement soluble dans le sulfure de carbone ; mais si on répète cette expérience avec du soufre chauffé vers 160° à 170°, c'est-à-dire à son maximum de viscosité, le soufre trempé que l'on obtient est mou et élastique comme du caoutchouc. Ce soufre mou, abandonné à la température ordinaire, redevient peu à peu dur et cassant, et repasse en grande partie à l'état de soufre ordinaire en perdant de la chaleur. Cette transformation est très rapide si l'on chauffe le soufre mou, vers 100° ; il passe brusquement à l'état de soufre cristallisé sous la forme prismatique en dégageant assez de chaleur pour élever de 100° à 110° la température d'un thermomètre placé dans sa masse (Regnault).

La diversité de ces aspects s'explique par l'existence de plusieurs variétés allotropiques les unes cristallisées, les autres amorphes.

Soufre cristallin. — 1° *Soufre octaédrique.* — Les cristaux naturels sont jaunes ; leur densité est 2,072 ; ils dérivent d'un prisme orthorhombique où l'on a

$$m\,m = 101^\circ\ 25'$$

et ont la forme d'octaèdres fermés par les faces b^1.

Ces cristaux se produisent quand on abandonne à froid à l'évaporation une dissolution de soufre dans le sulfure de carbone. Ils représentent le seul état du soufre qui soit définitivement stable à la température ordinaire.

2° *Soufre prismatique.* — On obtient cette variété en laissant refroidir lentement le soufre fondu dans un creuset. Au moment où la croûte se solidifie, on la perce avec un fer chaud et on décante le soufre resté liquide au centre du creuset. Les parois sont tapissées de longues aiguilles transparentes de couleur

jaune. Ces cristaux dérivent d'un prisme clinorhombique dans lequel :

$$m\ m = 89^\circ\ 28'$$
$$p\ m = 85^\circ\ 54'$$

Ils sont formés par les faces *p*, *m*, h^1, b^1, e^1.

Le soufre prismatique et le soufre octaédrique diffèrent non seulement par leur forme cristalline, mais encore par leur densité : celle du soufre octaédrique est 2,07 ; celle du soufre prismatique 1,97.

La transformation des prismes en octaèdres est accompagnée d'un faible dégagement de chaleur (0^c,08 pour un atome selon Mitscherlich) (1). La température de fusion du soufre octaédrique est de 113° environ ; la température de solidification du soufre fondu varie entre 112°,2 et 117°,4, selon que le soufre a été plus ou moins chauffé (M. Gernez) (2).

Le soufre prismatique peut se transformer en soufre octaédrique et vice-versa suivant la température. Le soufre octaédrique n'est stable qu'au-dessous de 98° ; le soufre prismatique, au contraire, qu'au-dessus de cette température. Les aiguilles prismatiques abandonnées à elles-mêmes s'altèrent peu à peu, deviennent opaques et se transforment en chapelets d'octaèdres. Leur densité passe de 1,97 à 2,07.

Réciproquement les octaèdres maintenus un peu au-dessous de 112°, et touchés avec un cristal prismatique, se transforment en prismes.

Si l'on maintient le soufre en surfusion vers 100°, on peut obtenir à volonté, comme l'a montré M. Gernez (3), l'une ou

(1) *Ann. de chim. et phys.* (3), LXVI.
(2) C. R. LXXXII.
(3) C. R., LXXVIII et LXXIX.

l'autre forme, suivant que l'on projette dans la masse un cristal octaédrique ou un cristal prismatique.

Cette expérience réussit également bien si, au lieu de soufre en surfusion, on emploie du soufre en solution. On dissout le soufre dans la benzine bouillante et on laisse refroidir à 15°. La dissolution est sursaturée. En projetant en un point un octaèdre, autour de lui se forment d'autres octaèdres. En un autre point on jette un cristal prismatique qui détermine la formation de prismes. Quand ceux-ci arrivent au contact des premiers, ils se transforment en chapelets d'octaèdres.

3° *Soufre nacré.* — Il existe une troisième variété de soufre cristallin que M. Gernez a obtenu en longues baguettes nacrées prismatiques en exerçant un léger frottement sur les parois du tube contenant du soufre chauffé à 170° et maintenu en surfusion à 100°. Cette variété se distingue des précédentes par sa forme et par sa vitesse de cristallisation. Si dans un même tube on détermine la formation de ces trois variétés, la vitesse de cristallisation du soufre prismatique est très grande; celle du soufre octaédrique est environ 50 fois moindre ; celle du soufre nacré est intermédiaire. M. Sabatier a obtenu le soufre nacré dans la décomposition du persulfure d'hydrogène au contact de l'éther ou de l'alcool sous forme de lames se transformant rapidement en octaèdres. Selon M. Maquenne, ces cristaux, qui fondent à 117° et qui ont pour densité 2,045, sont des prismes orthorhombiques de 106°,5 dérivés de l'octaèdre ordinaire.

Soufre amorphe. — Le soufre existe en outre à l'état amorphe, comme le carbone, et sous plusieurs états différents.

C'est ainsi qu'on distingue deux variétés de soufre amorphe : l'une soluble dans le sulfure de carbone, l'autre insoluble.

1° *Soufre amorphe soluble.* — Cette variété se forme lorsqu'on

met le soufre insoluble au contact de l'hydrogène sulfuré (Berthelot). Un état identique se produit dans la décomposition d'un polysulfure par un acide.

$$K^2 S^5 + 2 HCl = 2 KCl + H^2S + 4 S$$

On obtient un précipité laiteux, légèrement grisâtre. Il se transforme lentement en soufre cristallin de la troisième variété.

2° *Soufre amorphe insoluble.* — Cet état offre lui-même plusieurs variétés. L'une d'elles se produit par l'action de la chaleur. D'autres sont obtenues dans la décomposition des acides thioniques et dans la réaction du chlorure de soufre sur l'eau. Cette espèce de soufre est amorphe, jaune orange, entièrement insoluble dans le sulfure de carbone bouillant. Par un contact prolongé avec les sulfures alcalins, les alcalis, l'hydrogène sulfuré ou l'alcool, le soufre amorphe insoluble se convertit en soufre octaédrique. Porté à 100°, il s'altère lentement, mais à 105° il se transforme en soufre prismatique avec une élévation de température capable d'en amener la fusion. A la température ordinaire, la transformation du soufre insoluble en soufre octaédrique répond à un phénomène thermique nul.

La *fleur de soufre* est composée d'un mélange de soufre soluble et de soufre insoluble. Récemment condensée, elle se présente sous forme de petites outres (Brame) composées d'une enveloppe molle et d'un contenu liquide qui cristallise lentement. L'enveloppe est insoluble dans le sulfure de carbone, le contenu liquide est soluble.

Le *soufre en canons* laisse aussi un petit résidu de soufre insoluble.

Le *soufre trempé* est également un mélange de soufre soluble et de soufre insoluble.

C'est en étudiant ce corps que M. Ch. Sainte-Claire-Deville a découvert le soufre insoluble (1).

La formation du soufre insoluble a été l'objet d'une étude approfondie de M. Berthelot (2), dont voici les principaux résultats. Si le soufre n'a été porté qu'à 155° et même à 165°, le soufre ne reste pas élastique après avoir été trempé dans l'eau froide et ne contient que des traces de soufre insoluble. Au-dessus de 170°, on en obtient après refroidissement une proportion qui peut s'élever aux trois quarts et même aux neuf dixièmes, dans les circonstances les plus favorables. C'est donc vers 170° qu'il faut porter le soufre pour qu'après la trempe il reste mou et contienne du soufre insoluble. Cette température est celle du minimum de coefficient de dilatation du soufre liquide, et celle à laquelle commence à se produire sa viscosité.

On est conduit à penser que la transformation moléculaire du soufre soluble en soufre insoluble n'est pas due à la trempe, mais qu'elle représente une condensation moléculaire, effectuée avant le refroidissement brusque, c'est-à-dire pendant le changement d'état du soufre à 170°. La trempe ne sert qu'à assurer le passage brusque à la température ordinaire et par suite la permanence de l'état spécial pris par le soufre au-dessus de 170°.

Si cet état ne se conserve pas intégralement, ceci est dû à ce que le soufre, en traversant les températures inférieures à 170°, repasse partiellement à l'état de soufre soluble. Par suite, plus la trempe est rapide, plus la proportion de soufre insoluble est considérable. En effet, si l'on coule le soufre mou dans l'eau sans précautions spéciales, il ne contient guère que 30 p. 100 de soufre insoluble ; réduit en filaments minces ou en petits grains, il en

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (3), XLVII.
(2) *Ann. de chim. et de phys.* (3), XLIX.

renferme 61 centièmes ; trempé dans l'éther, jusqu'à 71 centièmes.

La quantité de soufre insoluble contenu dans le soufre mou diminue avec le temps. Dans une des expériences de M. Berthelot, un soufre mou qui contenait 85 centièmes de soufre insoluble après la trempe, n'en renfermait plus que 47 centièmes au bout d'un jour, et au bout de deux jours 30 centièmes qui restèrent définitivement insolubles.

Pour empêcher cette transformation du soufre insoluble en soufre octaédrique, il suffit de maintenir le soufre sous une couche d'acide nitrique fumant ou mieux sous une dissolution d'acide sulfureux qui assure la stabilité du soufre insoluble.

M. Berthelot a également constaté (1) que l'acide sulfureux possède la propriété de produire la transformation moléculaire du soufre à des températures à peine supérieures à son point de fusion. On s'explique ainsi la présence de soufre insoluble dans le soufre provenant de la décomposition d'une dissolution aqueuse d'acide sulfureux à 170° en tube scellé. L'enveloppe insoluble des vésicules de fleur de soufre doit sa provenance en partie à la trempe, en partie à l'atmosphère ambiante d'acide sulfureux.

La densité du soufre amorphe est 2,046 (MM. Troost et Hautefeuille).

Le soufre dissous dans le sulfure de carbone se transforme en soufre insoluble sous l'influence des rayons solaires concentrés au moyen d'une lentille (Lallemand) (2).

La lumière produit cette même transformation sur le soufre fondu ; du soufre liquide refroidi lentement au soleil se recouvre

(1) *Ann. de chim. et de phys.* (4), I.
(2) *C. R.*, LXX.

d'une pellicule de soufre insoluble. Le soufre solide ne présente pas cette particularité.

Les nombres suivants obtenus indiquent les variations de chaleur, lors des transformations isomériques précédemment décrites (Berthelot).

	POIDS ATOMIQUE	CHALEUR DÉGAGÉE
Soufre octaédrique changé en soufre insoluble préparé par trempe........	32	0,0 à 18°; < 0° à 112°
Soufre mou changé en soufre octaédrique.	32	+ 0,40
Soufre prismatique changé en soufre octaédrique	32	+ 0,08
Soufre amorphe insoluble changé en soufre amorphe soluble.............	32	+ 0,08

Corrélation entre les états du soufre et la nature de ses combinaisons. — En étudiant les états moléculaires du soufre, M. Berthelot est arrivé à cette conclusion que plusieurs de ces états moléculaires semblent répondre à des ordres de combinaisons différents, c'est-à-dire à des fonctions différentes (1).

Ainsi le soufre octaédrique et le soufre insoluble ne présentent pas les mêmes aptitudes à entrer en combinaison. Le soufre octaédrique se combine plus rapidement au mercure que le soufre insoluble, les deux soufres étant amenés à un état de cohésion comparable.

Par contre, le soufre insoluble est attaqué plus rapidement par les sulfites alcalins et les agents oxydants. D'une manière générale, chaque variété offre une tendance à rentrer dans l'ordre de composés spécialement propres à l'engendrer.

Dans d'autres cas, on ne constate pas de différences telles que

(1) Cf. sur ce point : Leçon sur l'isomérie faite à la Société chimique de Paris, en 1863.

les précédentes, mais on remarque que la combinaison est précédée par un changement correspondant dans l'état du soufre libre.

Ainsi le soufre cristallin et le soufre insoluble se dissolvent de même dans les alcalis et les sulfures alcalins. Mais cette similitude de réaction n'est qu'apparente, car l'expérience montre que le soufre insoluble se transforme d'abord et même à froid en soufre octaédrique au contact des alcalis avant de s'y combiner. Ce n'est donc pas le soufre insoluble qui se combine avec le potassium, puisqu'il commence par perdre cet état de soufre insoluble pour prendre celui de soufre octaédrique.

Le cas inverse se présente quand on fait bouillir les deux soufres avec l'acide nitrique. Tant qu'ils sont à l'état solide, le soufre insoluble se dissout plus vite que le soufre octaédrique, même divisé au même degré. Il cesse d'en être ainsi si la température est assez élevée pour déterminer la fusion du soufre. C'est que dans ce cas le soufre octaédrique s'est transformé en soufre insoluble au moment de l'oxydation, ainsi qu'on le constate, d'ailleurs, en laissant solidifier le soufre fondu au sein de l'acide azotique : la couche qui enveloppe le soufre solidifié est devenue insoluble.

Ces faits semblent établir une certaine corrélation entre la fonction remplie par le soufre dans ses combinaisons et ses états moléculaires : les sulfures alcalins répondant au soufre cristallisable, et les composés oxygénés ou chlorurés du soufre au soufre insoluble.

Le sélénium, qui rappelle le soufre par un grand nombre de propriétés, offre des modifications allotropiques analogues, tant à l'état gazeux qu'à l'état solide.

Sélénium gazeux. — La densité de vapeur du sélénium présente des particularités analogues à celles du soufre (Sainte-Claire-Deville et Troost) (1). Elle est de 7,67 à 860° et décroît peu à peu pour devenir constante et égale à 5,7 à partir de 1400°.

Sélénium solide. — Il ne présente pas un point de fusion ou de solidification bien net, mais sous l'influence de la chaleur il se ramollit progressivement, il devient visqueux. Au-dessus de 250° il est franchement liquide. Regnault (2), en le laissant se refroidir lentement dans une étuve à 100°, a observé une anomalie. Le thermomètre baisse régulièrement jusque vers 113°, il demeure alors stationnaire, puis remonte jusqu'à 121°, puis reprend sa marche descendante.

Cette anomalie au voisinage de 120° montre que la solidification fait des progrès rapides à ce moment. La solidification est complète vers 50°.

1° *Sélénium vitreux*. — Lorsque le refroidissement est rapide, ce phénomène ne se produit pas et l'on obtient une masse brune à cassure vitreuse, dont la poussière laisse une trace rouge sur le papier, et qui conduit mal la chaleur et l'électricité.

(1) *Ann. de chim. et phys.* (3), LVIII.
(2) *Ann. de chim. et phys.* (2), XLVI.

La densité du sélénium vitreux est 4,26. Il est presque insoluble dans le sulfure de carbone et peu soluble dans l'acide sulfurique. Il se transforme lentement en sélénium cristallin à la température ordinaire. La chaleur favorise cette transformation ; vers 125° il se transforme brusquement dans la variété cristalline en dégageant une quantité de chaleur qui élève sa température jusque vers 215°. La transformation du sélénium vitreux en sélénium métallique dégage $5^c,68$ (pour Se $=$ 79), d'après les mesures de M. Fabre (1). La chaleur spécifique de cette variété, entre 20° et 90°, est égale à 0,1036 d'après Regnault.

Le sélénium précipité des dissolutions d'acide sélénieux par l'acide sulfureux ou par électrolyse (fleurs de sélénium, sélénium électro-positif) présente les mêmes caractères que le sélénium vitreux ; c'est une poudre rouge, insoluble dans le sulfure de carbone. A 96° il se transforme en sélénium cristallin.

Sélénium cristallin ou *métallique*. — Cette variété est produite par la transformation du sélénium vitreux.

Sa surface présente l'éclat métallique ; sa cassure, au lieu d'être vitreuse, est à grains métalliques fins comme celle de la fonte grise.

Le sélénium métallique est insoluble dans le sulfure de carbone ; il conduit mieux la chaleur et l'électricité que le sélénium vitreux. Sa densité est 4,8 à 15° (Hittorf) ; sa chaleur spécifique égale à 0,0747 entre — 20° et + 7°, est dans ces limites la même que celle du sélénium vitreux ; mais entre + 20° et 90° elle est beaucoup plus faible et égale à 0,0762. Cette différence tient, selon Regnault, à ce que le sélénium vitreux, se ramollissant facilement, renferme déjà à 90° une partie notable de sa chaleur latente de fusion.

(1) *Ann. de chim. et phys.* (6), X.

Sélénium rouge soluble. — Il se dépose en flocons par l'oxydation de l'hydrogène sélénié à l'air; 1.000 parties de sulfure de carbone à l'ébullition n'en dissolvent qu'une partie. Par refroidissement, on obtient des cristaux rouges, qui sont de petits prismes clinorhombiqnes où dominent les faces *p*. La densité de ces cristaux est 4,5. Chauffés à 150° avec de l'eau en tubes scellés, ils se transforment en cristaux noirs de densité 4,7 (Mitscherlisch).

La variété rouge paraît répondre au soufre prismatique et la variété noire au soufre octaédrique. Quant au sélénium vitreux, il rappelle le soufre mou par les phénomènes thermiques qu'il présente.

La conductibilité électrique du sélénium métallique est plus considérable à la lumière qu'à l'électricité. Elle est dix fois plus grande au soleil que dans l'obscurité.

Le photophone de M. Graham Bell (1) est fondé sur cette curieuse propriété.

(1) *Ann. de chim. et phys.* (5), XXI.

Tellure en vapeur. — La densité de vapeur du tellure décroît, comme celles du soufre et du sélénium, jusque vers 1400°, température à laquelle elle devient constante et égale à 9.

Tellure solide. — Le tellure solide, bien qu'offrant les caractères physiques des métaux, est très analogue au soufre et au sélénium. Comme eux il paraît exister au moins sous deux états allotropiques.

Tellure cristallin. — Il cristallise par fusion ou par sublimation dans le système rhomboédrique. Sa densité est égale à 6, 25. Sa chaleur spécifique, entre 100° et 180°, est égale à 0,047 (Regnault).

Il se forme du tellure amorphe qui se comporte exactement comme le tellure cristallin au point de vue thermique, dans la précipitation par l'oxygène de l'air ou par les agents oxydants du tellure dissous dans les solutions alcalines ou les cyanures ou bien du tellure contenu dans l'acide tellurhydrique.

Tellure amorphe. — En revanche, le tellure amorphe précipité des solutions chlorhydriques d'acide tellureux par l'acide sulfureux absorbe en se transformant en tellure cristallin 24ᶜ2 (pour Te = 128) (Berthelot et Fabre) (1).

Lorsqu'on trempe le tellure en le fondant et en le projetant brusquement dans l'eau froide, on obtient un mélange de tellure amorphe et de tellure cristallin, associés en proportions qui

(1) *Ann. de chim. et phys.* (6), XIV.

varient avec la rapidité du refroidissement. On sait que c'est ce qui arrive pour le soufre.

On peut pousser plus loin la comparaison du tellure et du soufre. Le tellure précipité soit en présence d'une liqueur alcaline, soit en présence d'un excès d'acide tellurhydrique, répond à l'état du tellure cristallin ; tandis que le tellure précipité par l'acide sulfureux ou obtenu par la trempe est du tellure amorphe (en tout ou en grande partie) : c'est précisément la relation caractéristique observée par M. Berthelot pour le soufre.

En effet, le soufre précipité soit dans une liqueur alcaline, soit en présence de l'acide sulfhydrique, répond à l'état cristallin, tandis que l'état amorphe et insoluble prend naissance sous l'influence de l'acide sulfureux ou d'un refroidissement brusque.

D'après MM. Thomson et Threlfall, l'azote, à la pression de 20 millim., éprouverait sous l'influence des décharges électriques une contraction qui pourrait aller à 8 ou 10 p. 100. La chaleur détruirait cette variété allotropique comme elle détruit l'ozone; à 100° l'azote reprendrait son volume primitif.

Toutefois des observations ultérieures n'ont pas confirmé ces indications; elles tendent à établir au contraire que l'azote ne se condense pas sous l'influence électrique. Il n'acquiert pas non plus par là des propriétés plus actives et ne devient pas apte, par exemple, à s'unir directement à l'oxygène ou à l'hydrogène; bien que le mélange de l'azote avec ces gaz s'y combine en effet sous l'influence de l'effluve. Mais cette propriété ne persiste pas dans l'azote pur, au sortir des appareils soumis à l'action électrique (Berthelot).

Phosphore en vapeur. — A l'état gazeux, le phosphore offre une densité double de celle qui répondrait à son poids atomique, mais cette densité persiste jusqu'aux températures les plus élevées, telles que 1400°. On ne connaîtrait donc le phosphore gazeux qu'à l'état de polymère, d'après les théories actuelles.

Phosphore solide. — A l'état solide, le phosphore se présente sous plusieurs états allotropiques, dont les caractères sont nettement tranchés.

Sous sa forme la plus commune, la première qui ait été connue, c'est un corps solide, incolore, flexible comme la cire à la température ordinaire.

Mais on ne tarda pas à remarquer que ce corps abandonné à lui-même dans l'eau se colore peu à peu et que la teinte devient plus vive si le flacon est exposé directement aux rayons solaires. On constata également la production de cette substance rouge dans la combustion imparfaite du phosphore et on le regarda comme un oxyde inférieur du phosphore. C'était notamment l'opinion de Gmelin. Cependant Bœckmann observa dès l'année 1800 que la variété rouge se forme dans le vide barométrique.

Berzelius l'attribua à une modification allotropique et cita à l'appui de son opinion les découvertes relatives à l'existence de deux séries allotropiques de sulfures de phosphore.

Ce fut Schrœtter qui, en 1845, dans un travail très rigoureux, prouva l'identité chimique du phosphore blanc et du phosphore

rouge (1). Il montra que le phosphore rouge est une modification allotropique engendrée par la lumière ou la chaleur. Prenant un poids déterminé de phosphore et le soumettant à une température de 300° dans le vide, dans l'azote, dans l'hydrogène, c'est-à-dire à l'abri de toute influence oxydante, il reconnut que la transformation s'opère complètement.

Il existe peu de corps dont les variétés allotropiques offrent des contrastes aussi nets; on peut le voir par le tableau suivant.

PHOSPHORE ORDINAIRE INCOLORE	PHOSPHORE ROUGE
— Incolore ou de couleur ambrée.	— Rouge ou brun.
— Cristallise dans le système régulier.	— Amorphe ou cristallise dans le système orthorhombique.
— Densité = 1,83.	— Densité = 1,96 à 2,34.
— Chaleur spécifique, 0,188.	— Chaleur spécifique, 0,169.
— Fond à 44°,3 et présente le phénomène de la surfusion.	— Infusible.
— Bout à 290°.	— Ne bout pas, mais se transforme en partie en phosphore ordinaire au-dessus de 200°.
— Très soluble dans le sulfure de carbone.	— Insoluble dans le sulfure de carbone.
— Mou et flexible s'il est pur.	— Dur et cassant.
— Translucide.	— Opaque.
— Odorant à l'air.	— Inodore.
— Phosphorescent.	— Non phosphorescent.
— S'oxyde rapidement à l'air ordinaire.	— S'oxyde très lentement à l'air.
— Prend feu vers 60°.	— Inflammable à 260°.
— Se combine avec le soufre à 112°.	— Se combine avec le soufre à 230°.
— Est attaqué par les solutions alcalines faibles.	— N'est pas attaqué par les solutions alcalines faibles.
— Est attaqué par l'acide azotique très étendu.	— N'est pas attaqué par l'acide azotique faible.
— Très vénéneux.	— Non vénéneux.

On voit par ce tableau que le phosphore ordinaire présente

(1) *Ann. de chim. et phys.* (3), XXIV.

des affinités plus énergiques que le phosphore rouge et joue en quelque sorte vis-à-vis de lui le rôle de l'ozone vis-à-vis de l'oxygène. Si le phosphore rouge avait été découvert le premier, on l'aurait regardé sans doute comme l'état normal du métalloïde : c'est sous cette variété qu'il se rapproche le plus de l'arsenic et de l'antimoine. Il ne faut pas oublier que dans la plupart des réactions chimiques les deux variétés de phosphore ne diffèrent que par la rapidité de l'action : une fois que l'attaque a eu lieu, ils donnent naissance aux mêmes produits.

Pour séparer le phosphore blanc du phosphore rouge, on a recours à l'action du sulfure de carbone qui dissout le premier et non le second, ou bien à la soude caustique à la température de l'ébullition.

La transformation du phosphore blanc en phosphore rouge peut s'effectuer par les méthodes générales qui permettent d'obtenir des variétés allotropiques des corps : la chaleur, la lumière, l'électricité, les actions chimiques.

Dans l'action de la lumière, les rayons violets et ultra-violets sont ceux qui agissent avec le plus d'énergie. On a pu, en exposant une lame mince de phosphore à un spectre très pur et en dissolvant avec le sulfure de carbone la partie non impressionnée, obtenir une image photographique de la partie la plus réfrangible du spectre (1).

L'électricité opère la transformation allotropique du phosphore. En introduisant dans un tube de Gessler de la vapeur de phosphore raréfiée, M. Schrœtter vit les parois se recouvrir de phosphore rouge (2).

Certaines réactions chimiques produisent du phosphore rouge.

(1) *Bullet. de la Société de photographie*, t. VIII, p. 17.

(2) *Journal de physique*, juillet 1875.

M. Brodie, en laissant tomber quelques fragments d'iode dans du phosphore fondu entre 160° et 200° dans une atmosphère d'acide carbonique, réussit à transformer jusqu'à 400 équivalents de phosphore (1).

Le sélénium agit de même (Hittorf).

La chaleur est l'agent de transformation le plus commode et le plus souvent employé. Dès 200° le phosphore ordinaire se colore légèrement en jaune. Vers 260° la transformation se fait complètement, mais elle exige plusieurs jours.

Le phosphore rouge ne représente pas une variété unique ; il existe sous plusieurs états amorphes et même à l'état cristallisé.

Phosphore rouge cristallisé.— Schrœtter, n'ayant pu faire cristalliser le phosphore rouge, l'avait nommé phosphore amorphe. Mais M. Hittorf (2), en ajoutant du phosphore amorphe à du plomb fondu et en dissolvant le plomb à froid par l'acide azotique, obtint de petits cristaux de phosphore d'une couleur violette noirâtre en rhomboèdres voisins du cube. MM. Troost et Hautefeuille (3) ont obtenu ce phosphore cristallisé en chauffant sous pression le phosphore ordinaire à 580°. Ce phosphore cristallin est appelé aussi métallique ; il conduit l'électricité beaucoup mieux que le phosphore ordinaire.

Quelles sont les relations thermiques entre les diverses variétés de phosphore ? C'est une question encore incomplètement résolue. A l'origine, Favre avait cru trouver que les deux phosphores, en se changeant en acide phosphorique, dégagent des quantités de chaleur qui diffèrent considérablement. Mais on a reconnu depuis qu'il avait opéré sur un phosphore rouge déjà

(1) *Ann. de chim. et phys.* (3), XXXIX.
(2) *Ann. Poggend.*, t. CXXVI.
(3) *Ann. de chim. et phys.*, 1874, t. II.

en partie oxydé. MM. Troost et Hautefeuille ont repris la question et ils ont reconnu que certaines variétés de phosphore rouge dégageraient + 20,7 en se changeant en phosphore blanc, d'autres + 9,3. Certaines variétés, au contraire, absorberaient — 1,0 (1).

Les diverses modifications allotropiques du phosphore ne contiennent donc pas la même quantité d'énergie. D'ailleurs, suivant la température à laquelle on porte le phosphore, on obtient des variétés de phosphore rouge différant les unes des autres par leur teinte (Lemoine), leur densité et leur chaleur latente (Troost et Hautefeuille).

Préparé à	265°	le phosphore rouge	a pour densité	2,148
»	360°	»	»	2,190
»	500°	»	»	2,293
»	580°	»	»	2,340

Le phosphore rouge n'a les caractères d'une espèce bien définie que quand il est cristallisé.

La transformation des deux états allotropiques du phosphore sous l'influence de chaleur obéit à des lois physiques analogues à celles de la dissociation. Cette question a été étudiée par Hittorf (2) qui aboutit à des conclusions erronées, par M. G. Lemoine (3), et enfin par MM. Troost et Hautefeuille (4) dont les expériences ont confirmé et étendu celles de M. Lemoine.

M. Lemoine, en opérant à 447°, température d'ébullition du soufre, constata que la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge ne peut pas être complète, mais est limitée par

(1) C. R., LXXVIII.
(2) *Ann. Poggend.*, 1865, t. CXXVI.
(3) *Ann. de chim. et phys.* (4), 1871, XXIV.
(4) *Ann. de l'Éc. norm.*, 1873, et *Ann. de chim. et phys.*, 1874, t. II.

la transformation inverse. Une même limite est atteinte, quel que soit celui des deux états allotropiques qu'on prend pour point de départ et cette limite est caractérisée par une certaine tension de vapeur du phosphore.

MM. Troost et Hautefeuille ont montré que la limite de la transformation varie rapidement avec la température.

Chauffons du phosphore blanc en vase clos. Il fond en même temps qu'il dégage des vapeurs. Le phosphore liquide se transforme entièrement en phosphore rouge.

La vapeur se transforme seulement partiellement. Elle acquiert d'abord une tension maxima dépendant de la température, mais peu à peu, par suite de la transformation du phosphore, cette tension décroît et elle arrive enfin à une valeur minima invariable à chaque température, que l'on nomme tension de transformation. Quand cette limite est atteinte, la production du phosphore rouge s'arrête.

Si l'on opérait de même en partant du phosphore rouge, la tension de vapeur, d'abord nulle, irait en croissant jusqu'à la même valeur, c'est-à-dire la tension de transformation.

Voici les valeurs obtenues à diverses températures :

TEMPÉRATURE	TENSION MAXIMA	TENSION DE TRANSFORMATION
360°	$3^{atm},2$	$0^{atm},12$
440°	7, 5	1, 75
487°	»	6, 80
494°	18, 0	»
510°	»	10, 08
511°	26, 2	»
531°	»	16, 00
577°	»	56, 00

Une question importante a été soulevée à propos du phos-

phore : c'est celle de savoir si ses deux états allotropiques subsistent dans ses composés. Berzelius le premier a posé le problème. D'après lui, les deux sulfures inférieurs P^4S et P^2S offriraient deux états isomériques distincts, contenant l'un du phosphore blanc, l'autre du phosphore rouge. Les chimistes qui ont repris cette étude, et notamment M. Lemoine, contestent, il est vrai, l'existence de ces états isomériques, mais sans rejeter absolument la théorie de Berzelius. Voici, par exemple, comment M. Lemoine envisage les faits (1).

Dans la plupart de ses composés, le phosphore existe à l'état de phosphore rouge ou phosphore insoluble. Quand le phosphore ordinaire entre en combinaison, il se dégage une quantité de chaleur très considérable dont une partie semble répondre à la transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge, à la perte de cet excès de chaleur latente que contient le phosphore ordinaire et qui lui communique un excès d'activité chimique.

Dans certains composés pourtant, le phosphore existe à l'état de phosphore blanc.

Envisageons, par exemple, les sulfures de phosphore. C'est le phosphore ordinaire qui semble exister dans les sulfures inférieurs liquides P^4S et P^2S. Ils n'ont jamais été obtenus qu'au moyen du phosphore ordinaire ; l'union de celui-ci avec le soufre donne un dégagement de chaleur si peu marqué qu'il ne peut guère avoir changé d'état. Ces sulfures offrent de grandes analogies physiques avec le phosphore ordinaire. Ils s'altèrent facilement par l'air ou l'eau. Enfin, quand on les chauffe, ils se transforment en d'autres sulfures avec un violent dégagement de chaleur qui rappelle celui du changement allotropique de phosphore.

(1) *Encyclopédie chimique,* article Phosphore.

Au contraire, dans les sulfures supérieurs P^4S^3, P^2S^3 et P^4S^5, c'est le phosphore rouge qui semble exister. On n'obtient ces corps par voie directe qu'en partant du phosphore rouge. Ils sont peu altérables par l'air ou par l'eau.

Cette question se retrouve dans l'examen des autres composés du phosphore. L'iodure de phosphore PI^2, en se volatilisant à la pression ordinaire, se décompose et donne des vapeurs d'iode et du phosphore rouge (Troost) (1). Quand on fait réagir à froid du mercure sur la dissolution d'iodure dans le sulfure de carbone, c'est du phosphore rouge qui se dépose (Wurtz) (2). On a vu plus haut enfin qu'une petite quantité d'iode transforme en phosphore rouge une grande quantité de phosphore ordinaire, ce qui s'explique, d'après M. Brodie, par la formation d'un iodure contenant le phosphore à l'état du phosphore rouge et se décomposant immédiatement.

M. Gautier, en étudiant les composés ternaires de phosphore, d'hydrogène et d'oxygène, a été amené à admettre que le phosphore s'y trouve à l'état de phosphore rouge. Il cite à l'appui de son opinion l'analogie des propriétés physiques et chimiques de ces corps avec le phosphore rouge; leur facilité à se produire sous l'influence des corps riches en iode; la facilité avec laquelle la chaleur leur enlève le phosphore ; la richesse de ces composés en phosphore, qui semble indiquer que les atomes de phosphore doivent se saturer eux-mêmes et s'unir en un ou plusieurs groupes comme cela a lieu, d'après l'auteur, dans la molécule du phosphore rouge.

(1) C. R., 1882.
(1) *Ann. de chim. et phys.* (3), XLII.

Arsenic gazeux. — L'arsenic gazeux donne lieu aux mêmes observations que le phosphore. Sa densité est double de celle qui répondrait au poids atomique et elle ne varie pas par les élévations de température les plus considérables qui aient pu être réalisées pour sa mesure.

Arsenic solide. — L'arsenic se présente sous plusieurs états allotropiques étudiés par Berzelius (1), Hittorf (2), Engel (3).

Arsenic cristallisé. — Corps solide, gris de fer, doué de l'éclat métallique, cristallisé en rhomboèdres dont l'angle est 85°,4. Sa densité est 5,7. Il se sublime sans fondre vers 400°; sa vapeur se condense sur les parois en rhomboèdres vers 360°.

Arsenic amorphe. — On en connaît deux variétés. Quand on sublime de l'arsenic dans un courant d'hydrogène, on voit qu'il se dépose dans la partie chaude du tube à l'état de cristaux, dans la partie moyenne à l'état de poudre grisâtre amorphe, dans la partie froide à l'état vitreux.

L'arsenic pulvérulent, vu au microscope, est composé de sphéroïdes groupés en chapelets, sa densité est 4,7. L'arsenic vitreux a la même densité 4,7. Il prend naissance quand on refroidit à 220° la vapeur d'arsenic (Bettendorf). Ces deux variétés se transforment brusquement à 360° en arsenic cristallisé avec

(1) *Lieb. Ann.*, XLIX.
(2) *Pogg. Ann.*, CXXVI.
(3) C. R., XCVI.

dégagement de chaleur. La transformation rapportée à la température ordinaire dégage + 1°O, (pour As = 75) (1). Selon M. Engel, l'arsenic précipité par réduction de l'acide arsénieux est de l'arsenic amorphe. Il se sublime à 300°, c'est-à-dire avant la température à laquelle il se transforme en arsenic cristallisé. D'après ces propriétés, l'arsenic amorphe est analogue au phosphore blanc et l'arsenic cristallisé au phosphore rouge.

(1) Berthelot et Engel; *Ann. de chim. et phys.* (6), XXI.

CARBONE

Carbone gazeux. — Le carbone ne prend l'état gazeux qu'à des températures excessivement élevées et voisines de 4000° (Violle, Moissan). Aussi sa densité n'est-elle pas connue dans ces états. Mais elle représente cependant une unité atomique commune à laquelle les états multiples du carbone doivent être rapportés (Berthelot).

Carbone solide. — Le carbone *solide* se rencontre sous des états très divers qui peuvent se ramener à trois types généraux : diamant, graphite, carbone charbon. Quelque aspect qu'ils revêtent, on les reconnaît à ce trait essentiel que 12 gr. de ces corps fournissent 44 gr. d'acide carbonique pur.

Diamant. — Le diamant cristallise dans le système régulier, soit en octaèdres, soit en solides à 24 ou à 48 faces ; c'est le plus dur des corps connus. Il est généralement incolore, cependant on connaît des diamants jaunes, roses, bleus, verts ; sa densité varie de 3,50 à 3,55, il conduit mal la chaleur et l'électricité. Il est très réfringent. Il existe une variété de diamant noire et opaque nommée carbonado.

M. Moissan (1) a reproduit artificiellement le diamant noir et même le diamant transparent en utilisant la haute température du four électrique et la forte pression produite par la solidification de la fonte.

Lorsqu'on dissout le carbone dans le fer entre 1100° et 3000°,

(1) C. R., CXVI.

on obtient par le refroidissement des produits différents suivant la température à laquelle la masse a été portée. Vers 1100° il se produit un mélange de graphite et de charbon amorphe ; à 3000° il ne se fait plus que du graphite en beaux cristaux. Mais si l'on fait intervenir une forte pression, les conditions de la cristallisation changent complètement. M. Moissan s'est servi de la pression produite par l'augmentation de volume que subit la fonte en passant de l'état liquide à l'état solide. Cette fonte chauffée à 2000° ou 3000° est refroidie brusquement par immersion dans l'eau.

L'expérience réussit mieux quand on entoure le culot de fonte d'une enveloppe en fer doux. On traite le culot par l'acide chlorhydrique, l'eau régale, l'acide sulfurique bouillant, l'acide fluorhydrique, le chlorate de potassium et l'acide azotique fumant.

On sèche le résidu et on sépare par le bromoforme des fragments microscopiques de diamant noir et de diamant transparent.

Si l'on répète l'expérience précédente en remplaçant le fer par l'argent, on n'arrive pas jusqu'au diamant blanc, mais on produit une série de carbonados dont la densité croît de 2,5 à 3,5.

Graphite. — Le graphite existe à l'état amorphe et cristallisé. Ce qui le caractérise, c'est de former des oxydes particuliers appelés graphitiques, lorsqu'on l'oxyde par un mélange d'acide azotique et de chlorate de potasse.

Dans l'état cristallisé, il se présente en paillettes hexagonales. Dans tous les cas il est gris de plomb, doux au toucher ; sa densité varie de 2,2 à 2,5. Il conduit bien la chaleur et l'électricité. Ce corps existe dans la nature.

On l'obtient artificiellement à l'état cristallisé en dissolvant le carbone dans la fonte en fusion et en traitant la fonte par un acide. Deville l'a obtenu en faisant passer un courant de vapeur

de chlorure de carbone dans de la fonte portée au rouge. Il se forme du chlorure ferrique volatil et du carbone qui se dissout d'abord dans la fonte et s'en sépare en paillettes hexagonales à mesure que le fer se volatilise.

On obtient encore du graphite en quantité plus ou moins grande dans une multitude de réactions : par exemple, en soumettant le diamant ou le charbon à l'action de l'arc voltaïque, en chauffant le charbon dans la flamme du chalumeau oxyhydrique, en décomposant au rouge le sulfure de carbone, le chlorure de carbone, l'éther iodhydrique (Berthelot), etc. On retrouve dans ce dernier cas cette aptitude remarquable en vertu de laquelle l'iode change si aisément le phosphore blanc en phosphore rouge et le soufre fondu en soufre insoluble.

Ces divers graphites ne sont pas identiques, mais ils se ramènent, comme nous le verrons plus bas, à trois variétés principales.

Carbone-charbon. — Cet état est toujours amorphe. Il représente de très nombreuses variétés résultant de la destruction des diverses matières végétales ou animales et qui sont le terme ultime de la transformation de chacune d'elles.

Elles diffèrent les unes des autres par leur couleur, leur éclat, leur densité, leur conductibilité pour la chaleur ou l'électricité, leur chaleur spécifique. Les principales espèces de charbon artificiel sont le noir de fumée, le charbon de bois, le charbon de sucre, le charbon des cornues, le coke, le noir animal.

Noir de fumée. — Produit de la combustion incomplète des résines et composés riches en carbone.

Poussière noire, légère et fine, fréquemment souillée par des huiles qu'une calcination à haute température fait disparaître.

Charbon de bois. — Résidu de la carbonisation du bois par distillation ou combustion incomplète. Il est noir, fragile et

poreux; préparé à basse température, c'est-à-dire vers 400°, il conduit mal la chaleur et l'électricité, mais s'enflamme facilement; préparé à haute température (1,200° à 1,500°), il conduit bien, mais ne s'enflamme qu'au rouge.

Il absorbe sans les altérer de grandes quantités de gaz. Il renferme en quantité plus ou moins notable des cendres qu'on doit éliminer par l'action du chlore, à la température rouge.

Charbon de sucre. — Obtenu par la calcination du sucre en vase clos.

Il est exempt de cendres; pour lui enlever ses dernières traces d'hydrogène, on le chauffe dans un courant de chlore. C'est alors du carbone pur.

Charbon des cornues. — Il incruste les parois intérieures des cornues à gaz. Il résulte de la décomposition des carbures volatils fournis par la décomposition de la houille au contact des parois fortement chauffées de la cornue; pour lui enlever l'hydrogène et le fer qu'il contient, on le chauffe au rouge dans un courant prolongé de chlore. On obtient ainsi du carbone pur. Il est dur, bon conducteur de la chaleur et de l'électricité, brillant.

Coke. — Charbon impur résultant de la distillation de la houille. Il laisse en moyenne 6 p. 100 de cendres.

Noir animal. — Produit de la calcination des os en vase clos. C'est un corps mélangé à un grand excès de matière minérale, phosphates, cyanures, etc. Il jouit de propriétés décolorantes.

Différences entre les propriétés physiques des divers carbones. — Les principales variétés de carbone étant ainsi décrites, nous allons examiner les différences qu'elles présentent en premier lieu dans leurs propriétés physiques, en second lieu dans leurs propriétés chimiques.

Les densités sont très variables, comme le montre le tableau suivant :

Diamant	3,5 à 3,53
Charbon de gaz	2,35
Graphite	2,1 à 2,24
Charbon de sucre	1,57
Charbon de bois	0,3 à 0,5

Cette densité du charbon de bois n'est qu'une densité apparente, en raison de l'air emprisonné dans sa masse; après pulvérisation et trituration, elle devient égale à 1,3.

La chaleur spécifique du carbone sous ses divers états a été d'abord étudiée par divers observateurs, notamment par MM. Regnault (1), Wullner et Bettendorf (2), Kopp (3), de Larive et Marcet (4) ; puis par Weber.

Voici les nombres de Regnault entre 15° et 100°.

Diamant	0,147
Graphite	0,198
Charbon de cornue	0,200
Charbon de bois	0,241

Ces nombres diffèrent beaucoup entre eux ; ils diffèrent également beaucoup du nombre théorique auquel conduirait la loi de Dulong et Petit, loi d'après laquelle le produit de la chaleur spécifique d'un corps simple par son poids atomique est un nombre constant voisin de 6.

D'autre part, on a constaté que ces chaleurs spécifiques des variétés du carbone augmentent rapidement avec la température.

(1) *Ann. de chim. et phys.* (3), t. L et LXIII.

(2) *Ann. Pogg.*, t. CXXXIII.

(3) *Ann. Lieb.*, 3e supp.

(4) *Ann. de chim. et phys.* (3), t. II.

Ainsi M. Weber (1) a constaté que la chaleur spécifique vraie du diamant qui est de 0,0947 à 0°, devient 0,2791 à 200°; et 0,467 à 600°. A partir de ce moment elle ne varie plus que très lentement. La chaleur spécifique du graphite, plus grande que celle du diamant aux basses températures, se confond presque avec elle aux températures élevées.

M. Weber concluait de là qu'à une température suffisamment élevée les diverses variétés de carbone rentrent dans la loi de Dulong et Petit; mais M. Monckman a fait remarquer que les expériences de M. Weber n'indiquent nullement que la chaleur spécifique du carbone tende asymptotiquement vers une valeur fixe; et les déterminations les plus récentes (C.R., CXVI, 1051) ont prouvé qu'en effet la chaleur spécifique du charbon de cornue continue à croître indéfiniment.

D'ailleurs, vers 1000°, température à laquelle la chaleur spécifique atomique du carbone serait voisine de 6, celle des métaux qui croît aussi avec la température est devenue beaucoup plus considérable, celle de l'aluminium, par exemple, dès 650° atteint 8,4, celle du fer et du cobalt, vers 1000°, 12,0, etc.

La divergence entre la chaleur spécifique du carbone et celle des métaux persiste donc toujours.

Les diverses variétés de carbone ne renferment pas sous le même poids la même quantité d'énergie. La chaleur de combustion, en effet, n'est pas la même pour le diamant ou le carbone amorphe; 12 gr. de diamant dégagent en se transformant en acide carbonique $94^{c},31$; 12 gr. de graphite : $94^{c},81$; 12 gr. de charbon amorphe $97^{c},65$ (2).

(1) *Ann. der Phys. und Chem.*, CLIV, et *Ann. de chim. et phys.* (5), t. VII.

(2) Berthelot et Petit. *Ann. de chim. et phys.* (6), XVIII.

On a donc le tableau suivant pour les chaleurs de transformation des états du carbone.

C amorphe en C diamant + 3c,34
C graphite en C diamant + 0c,50
C amorphe en C graphite + 2c,84

La transformation du carbone actuel, regardé comme un élément polymère, en carbone gazeux absorberait une quantité de chaleur supérieure à + 34c.

Différences entre les propriétés chimiques des divers carbones. — Les propriétés chimiques des diverses variétés de carbone ne sont pas les mêmes. M. Brodie a découvert que le graphite naturel (plombagine) peut être oxydé par certains agents très énergiques à basse température, en formant un composé particulier qu'il a appelé acide graphitique et qu'il vaut mieux appeler oxyde graphitique, car il ne donne pas de sels proprement dits. A l'état humide, il se présente en paillettes jaunes et micacées que la dessication agglomère en masses brunes et amorphes. Chauffé, il se détruit brusquement avec production d'étincelles et en se boursouflant : il reste une poudre noire, divisée, renfermant de l'hydrogène et de l'oxygène : l'oxyde pyrographitique.

Ces faits ont été l'origine des recherches de M. Berthelot, qui ont abouti à l'institution d'une méthode d'analyse immédiate propre à reconnaître les diverses variétés de carbone.

Cette méthode consiste à oxyder le carbone à basse température au moyen du chlorate de potasse pulvérisé et de l'acide nitrique fumant et à opérer sur les produits formés. Dans ces conditions :

1° Le diamant n'est pas oxydé sensiblement, même par des traitements réitérés;

2° Les diverses variétés de carbone-charbon sont changées complètement en acides humoïdes, d'un brun jaunâtre, solubles dans l'eau, et dont les propriétés varient suivant les carbones qui les fournissent;

3° Les diverses variétés de graphite vrai sont changées en oxydes graphitiques correspondants; les propriétés de ces oxydes varient avec la nature des graphites qui les fournissent, mais tous sont bien caractérisés par leur insolubilité et leur propriété de faire explosion sous l'influence de la chaleur.

Ils se transforment ainsi en acide carbonique, eau, oxyde de carbone, en laissant un composé nouveau, l'oxyde pyrographique. On soumet de nouveau ce produit à l'action oxydante d'un mélange d'acide azotique et de chlorate de potasse; ce qui régénère une certaine dose d'oxyde graphitique semblable au précédent, mais en proportion beaucoup plus faible. On le décompose à son tour par la chaleur, puis on réoxyde de même le résidu. Et on finit ainsi par faire disparaître totalement le graphite et ses dérivés; tandis que le diamant subsiste inaltéré à la fin des opérations.

Cette méthode d'analyse s'applique aux mélanges suivants :

1° Mélange de carbone amorphe et de diamant. Le carbone amorphe est dissous, le diamant reste inaltéré ;

2° Mélange de graphite et de carbone amorphe. Le carbone amorphe est dissous. Le graphite fournit un oxyde graphitique insoluble, jaune ou jaune verdâtre.

3° Mélange de diamant, de graphite et de carbone amorphe. Le carbone amorphe se dissout, laissant un mélange d'oxyde graphitique et de diamant. On isole le diamant de ce mélange comme il vient d'être dit.

On le sépare s'il y a lieu par l'acide fluorhydrique des poudres

silicatées qui se trouvent parfois dans les minerais et par le bisulfate de potasse fondu de l'alumine et des aluminates.

C'est ici le lieu de rappeler un moyen différent indiqué par M. Ditte pour isoler le diamant. Ce chimiste a montré que l'acide iodique anhydre attaque à 260° toutes les variétés de carbone, sauf le diamant.

M. Berthelot distingue trois variétés fondamentales de graphite :

1° *Graphite de la plombagine.* — Il donne un *oxyde graphitique* qui se présente à l'état humide en paillettes micacées d'un jaune pâle, insolubles dans tous les dissolvants. Desséché il s'agglomère en plaques brunes, amorphes, qui reprennent l'aspect pailleté quand on les chauffe avec l'acide nitrique et le chlorate de potasse. Il répond à la formule $C^{28}H^{10}O^{15}$, $\frac{1}{2}$ H^2O, sa chaleur de combustion est égale à 2633^{c}8, sa chaleur de formation par les éléments (en partant du carbone-diamant) est + 365^c,6. Chauffé plusieurs heures avec 80 parties d'acide iodhydrique à 280°, l'oxyde graphitique donne un composé nouveau, plus hydrogéné, brun et amorphe, l'*acide hydrographitique* qui ne détonne plus par la chaleur, mais qui, réoxydé par l'acide nitrique et le chlorate de potasse, reproduit l'oxyde graphitique sous le même état que tout d'abord. Cette action de l'acide iodhydrique différencie profondément l'oxyde graphitique des matières ulmiques et charbonneuses qui régénèrent dans ces conditions une certaine dose de carbures d'hydrogène liquides. Enfin l'acide graphitique chauffé vers 250° se décompose avec déflagration en produisant de l'acide carbonique, de l'eau, de l'oxyde de carbone et en foisonnant beaucoup avec formation d'une poudre noire et floconneuse, l'*oxyde pyrographitique* qui se rapproche des matières charbonneuses ordinaires.

Il se dissout en grande partie dans l'acide nitrique et le chlorate de potasse, mais en régénérant pour une portion le même oxyde graphitique qui lui a donné naissance.

Sa formule est $C^{44} H^6 O^6$; sa chaleur de combustion 4156^c,1, sa chaleur de formation 222^c,1.

2° *Graphite de la fonte.* — Il fournit un *oxyde graphitique* en écailles jaune verdâtre qui ne s'agglomèrent pas pendant la dessication.

La formule de cet oxyde est $C^{28} H^8 O^{12}$,sa chaleur de combustion 2527^c,7. Son *oxyde hydrographitique* déflagre quand on le chauffe. Il détonne plus facilement et plus violemment que l'oxyde graphitique de la plombagine en foisonnant davantage avec production des mêmes gaz et d'un *oxyde pyrographitique* spécial. Ce dernier a pour formule $C^{46} H^6 O^5$; sa chaleur de combustion est 4478^c,8; sa chaleur de formation 89^c. Il régénère par oxydation l'oxyde primitif avec ses propriétés distinctives. Il en est de même de l'oxyde hydrographitique dérivé du graphite de la fonte.

Ce graphite cristallisé paraît identique avec le graphite cristallisé naturel. Cependant certaines variétés de ce dernier se distinguent par leur mode d'oxydation et la propriété qu'offrent les premiers produits de cette oxydation de foisonner plus aisément. Ces variétés, après imbibition par une petite quantité d'acide azotique monohydraté, se gonflent par la calcination en fournissant des produits vermiformes (Luzi) (1). M. Moissan (2), a reconnu qu'il suffit de refroidir brusquement de la fonte en fusion contenant du carbone pour obtenir à la surface du culot du graphite ordinaire et à une faible profondeur du graphite

(1) *Deutsch. Chem. Ges.*, XXIV et XXV.
(2) C. R., CXVI.

foisonnant par l'acide azotique. On a donc un mélange des deux variétés. Si l'on ne veut avoir que du graphite foisonnant, il vaut mieux employer pour dissoudre le carbone non pas du fer, mais du platine. On obtient un graphite gris ardoisé, moins noir que celui de la fonte et cristallisé en hexagones.

3° *Graphite électrique.* — *L'oxyde graphitique* dérivé des charbons transformés en graphite par l'arc électrique est une poudre marron qui ne s'agglomère pas par dessication. Ses propriétés explosives et foisonnantes sont intermédiaires entre celles des deux autres variétés. Il a pour formule $C^{28} H^{10} O^{19}$, pour chaleur de combustion 2602, pour chaleur de formation 397°. *L'oxyde hydrographitique* correspondant ne se décompose pas avec boursouflement par la chaleur, il peut d'ailleurs régénérer l'oxyde primitif avec ses propriétés. *L'oxyde pyrographitique* est une poussière pesante, non floconneuse, qui régénère également l'oxyde primitif avec ses propriétés spéciales.

Ces expériences permettent donc de réserver le nom de graphite à tout charbon susceptible de fournir par le chlorate de potasse et l'acide nitrique un dérivé oxydé insoluble, un oxyde graphitique capable de se décomposer par la chaleur en produisant un oxyde pyrographitique.

On évitera ainsi les confusions qui ont longtemps existé dans la science et qui permettaient de donner le nom de graphite à diverses variétés de carbone-charbon.

Il suffit de rapprocher les formules des oxydes graphitiques de celles des dérivés d'oxydation ordinaires du carbone, à savoir l'oxyde de carbone et l'anhydride carbonique, pour constater que les premiers représentent un stade d'oxydation beaucoup moins avancé.

Nous pouvons en effet écrire leurs formules :

$C^{28}O^{8}$, $H^{2}O$ oxyde de la fonte.

$C^{28}H^{10},5H^{2}O$ oxyde de la plombagine.

$C^{28}O^{14},5H^{2}O$ oxyde électrique.

Le nombre d'équivalents de carbone dépasse de beaucoup le nombre d'équivalents d'oxygène dans tous ces corps, tandis qu'il est égal ou moitié moindre dans l'oxyde de carbone et l'acide carbonique.

Les chaleurs de formation des oxydes graphitiques rapportées à un même poids de carbone égal à 12 gr., sont $13^{c},9$, $12^{c},5$ et $13^{c},7$ et celles des oxydes pyro étudiés $1^{c},4$ et $4^{c},5$, tandis que ces chaleurs sont égales à $94^{c}8$ pour l'acide carbonique et $26^{c},1$ pour l'oxyde de carbone.

En résumé, nous voyons que, soit par leurs propriétés physiques, soit par leurs propriétés chimiques les carbones-diamants, les carbones-graphites et les carbones-charbons présentent des différences si profondes, que si nous ne savions transformer ces trois catégories de substances en des dérivés communs, tels quet l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, l'acétylène, nous serions conduits à regarder le carbone-charbon, le graphite, le diaman comme trois corps simples distincts.

M. Berthelot a donné une théorie générale qui explique les états isomériques multiples du carbone-charbon ainsi que les anomalies singulières qu'il présente dans ses chaleurs spécifiques et dans ses propriétés physiques et chimiques comparées à celles de ses composés.

D'après cette théorie, les divers carbones-charbons que nous connaissons représentent des produits de condensation divers du véritable élément carbone qui, à l'état théorique, doit être conçu comme un gaz parfait, comparable à l'hydrogène.

Il engendrerait toute une série de polymères, avec dégagement de chaleur.

Cette conception résulte de l'étude des composés organiques et spécialement des carbures d'hydrogène. On constate, en effet, qu'une température élevée, en agissant sur le formène et la benzine, engendre successivement des carbures de plus en plus riches en carbone, de moins en moins volatils, d'un équivalent et d'un poids moléculaire sans cesse croissants. On arrive ainsi aux carbures goudronneux et bitumineux, puis aux charbons proprement dits. Ceux-ci renferment encore quelques traces d'hydrogène que la chaleur ne suffit pas à leur enlever ; il faut l'intervention d'un corps avide d'hydrogène, comme le chlore, agissant à la température du rouge. Les charbons ne sont donc pas comparables à de véritables corps simples, mais plutôt à des carbures extrêmement condensés, très pauvres en hydrogène et à équivalent très élevé. Le carbone pur lui-même n'est qu'un état limite qui peut à peine être réalisé sous l'influence des températures les plus élevées que nous produisions : tel que nous le connaissons, c'est le terme extrême des condensations moléculaires, et son état actuel est très éloigné de son état théorique, celui de gaz. On s'explique ainsi qu'il ne se sépare jamais en nature dans les réactions simples opérées à basse température, contrairement à ce qui arrive pour l'hydrogène et la plupart des corps simples.

Appliquons ces vues aux états allotropiques du carbone. Ils s'expliquent si l'on admet que le carbone, représentant la limite des carbures d'hydrogène condensés, peut, comme eux, se combiner aux autres carbures, par exemple, avec l'acétylène, en éliminant de l'hydrogène.

$$C^n + C^2 H^2 = C^{n+2} + H^2$$

D'où une suite d'états isomériques qui se rapprochent de plus en plus des propriétés des métaux.

Les diversités des chaleurs spécifiques se conçoivent de même. La chaleur spécifique d'un corps deux fois condensé présente une différence, faible, il est vrai, mais appréciable, avec celle du corps générateur. Au bout d'un grand nombre de condensations, cette différence devient considérable.

Enfin la différence profonde qui existe entre les propriétés du carbone libre, comme sa volatilité et les propriétés de ses combinaisons, est également susceptible d'explication. On sait que dans nombre de combinaisons on retrouve des relations entre les propriétés des éléments et celles des composés. Les corps composés sont d'habitude plus fixes que la moyenne de leurs éléments (eau comparée à l'hydrogène et à l'oxygène, ammoniaque comparée à l'azote et à l'hydrogène, etc.). Or les combinaisons les plus simples du carbone avec l'hydrogène, le soufre, l'oxygène, etc., se comportent d'une manière tout autre. Au contraire, si l'on compare le carbone libre, non pas aux composés gazeux et peu condensés, mais aux carbures liquides ou solides (goudrons, composés ulmiques, etc.), les analogies ordinaires se retrouvent et ces corps se rapprochent de plus en plus du charbon.

Remarquons en passant une conséquence curieuse de cette théorie, rapprochée de celle de la tétratomicité du carbone. Pour expliquer la stabilité du carbone libre, on doit admettre que chacune de ces variétés allotropiques est caractérisée par l'architecture d'un certain noyau d'atomes, saturés eux-mêmes par d'autres atomes ou groupements d'atomes. Si parmi ces groupements, il s'en trouvait quatre de différents, liés à un même atome de carbone, — et l'on ne voit pas à priori pourquoi

ce cas ne se rencontrerait pas parmi les innombrables états isomériques du carbone, — le pouvoir rotatoire se trouverait exister non plus seulement dans les composés carbonés, mais dans la molécule carbonée elle-même, et il pourrait être constaté si l'état correspondant était transparent, comme le diamant.

En résumé, nous sommes amenés à considérer toutes les formes de carbone connues jusqu'ici comme des polymères d'un élément unique, le carbone gazeux. Ce carbone gazeux se produit momentanément sous l'influence des hautes températures développées par l'arc électrique ; mais il se condense aussitôt et se dépose à l'état solide sur les corps froids voisins et il n'a pas été possible jusqu'ici de le refroidir assez brusquement pour empêcher sa polymérisation.

La synthèse de l'acétylène par union directe du carbone et de l'hydrogène dans l'arc électrique implique également l'existence du carbone gazeux. La formation de l'acétylène, en effet, absorbe 64^{c}. Cette combinaison s'explique en admettant que la température développée par l'arc réalise toute la série des travaux nécessaires pour détruire l'effet des condensations qui ont amené le carbone à son état actuel, et changer l'état isomérique du corps simple en le ramenant à l'état de gaz. Le travail ainsi réalisé étant supérieur à l'absorption totale de chaleur observée dans la combinaison, celle-ci s'effectue avec des caractères ordinaires, c'est-à-dire avec dégagement de chaleur entre le carbone gazeux et l'hydrogène gazeux.

On peut se rendre compte d'une manière approximative de la chaleur que le carbone solide absorbe pour acquérir l'état gazeux. Quand deux éléments se combinent en plusieurs proportions, le premier composé dégage généralement le plus de chaleur.

L'oxyde de carbone et l'acide carbonique, formés au moyen de carbone solide, font exception à cette loi.

$$C + O = CO \qquad + 26^c,1$$
$$CO + O = CO^2 \qquad + 68^c,2$$

Cette différence peut trouver sa raison dans la chaleur absorbée par le carbone actuel pour devenir carbone gazeux.

Il est probable qu'à partir de ce nouvel état la chaleur de formation de l'oxyde de carbone dépasserait celle de l'acide carbonique (68^c,2). Admettons ce dernier nombre comme une limite inférieure ; il y aurait 42^c,1 absorbés par le double fait de la volatilisation et du changement isomérique de 12 gr. de carbone que nous supposons précéder la combinaison ; le chiffre de 42^c,1 suffit pour que la formation de l'acétylène puisse avoir lieu avec dégagement de chaleur, à la manière de toutes les autres combinaisons directes. Cette formation, en effet, en partant du carbone et de l'hydrogène sous leurs états actuels, absorbe — 32^c, chiffre inférieur à 42^c,1.

Il est une propriété importante du carbone gazeux que l'on peut calculer approximativement : c'est sa chaleur spécifique. L'oxyde de carbone a sous le même volume la chaleur spécifique des gaz formés sans condensation, qui est aussi celle des gaz simples. On peut admettre que la combinaison

$$C\,gaz + O = CO$$

a lieu sans condensation et que la chaleur spécifique du carbone gazeux est égale sous le même volume à celle de l'oxygène, etc ; pour l'unité de poids, cette chaleur devient $\frac{3,4}{12}$ ou 0,28.

Les variétés allotropiques du silicium établissent son analogie physique avec le carbone dont le rapprochent ses propriétés chimiques.

Le silicium libre n'existe pas dans la nature. On l'obtient en réduisant un de ses composés par un métal qui s'empare du métalloïde qui lui est combiné. Le silicium est amorphe, quand le métal réducteur peut se combiner à lui, mais non le dissoudre; il est graphitoïde, quand il se dissout dans le métal et ne s'en sépare qu'à basse température ; il est cristallin, quand il s'en sépare lentement à haute température.

Silicium amorphe. — Obtenu par Berzelius en chauffant du potassium avec du fluosilicate de potassium ; obtenu par H. Deville en dirigeant un courant de chlorure de silicium sur du sodium placé dans des nacelles chauffées dans un tube de verre peu fusible. Dans les deux cas, on lave le produit avec de l'eau pour séparer le sel soluble formé en même temps.

Le silicium amorphe est une poudre brune conduisant mal la chaleur et l'électricité. Chauffé sous une couche de chlorure de sodium, il se change en silicium graphitoïde, puis à une température plus élevée, fond, et donne des globules cristallisés. Le silicium amorphe, en se transformant en silicium cristallisée, dégage 8^{c},1 (pour 28 gr. 4), d'après MM. Troost et Hautefeuille (1).

Le silicium amorphe qui n'a pas été fortement calciné brûle au contact de l'air à une température peu élevée ; mais quand il

(1) *Ann. de chim. et phys.* (5), IX.

a été fortement chauffé, il perd cette altérabilité, devient difficilement combustible et cesse d'être attaqué par l'acide fluorhydrique.

Le *silicium graphitoïde* s'obtient en fondant dans un creuset à la température de fusion de l'argent de l'aluminium avec 30 fois son poids de fluosilicate de potassium et en traitant la masse métallique par l'acide chlorhydrique concentré et l'acide fluorhydrique. Le silicium reste en lamelles hexagonales gris de plomb, d'aspect analogue au graphite, conduisant bien la chaleur et l'électricité.

Silicium cristallisé. — Le silicium cristallise quand, après s'être produit à très haute température et dissous dans un métal, il arrive à être en quantité trop grande pour rester entièrement dissous. Deville l'a obtenu en faisant passer de la vapeur de chlorure de silicium sur de l'aluminium chauffé au rouge blanc. On le prépare plus rapidement par le procédé suivant (Deville et Caron). On porte au rouge un creuset de terre; on y projette 80 gr. de fluosilicate de potasse, 20 gr. de sodium en morceaux, 180 gr. de zinc en grenaille. On ajoute un peu de fluorure double de silicium et de potassium et on recouvre le creuset. La réaction se produit avec bruit; on agite la masse fondue; on chauffe jusqu'à ce que le zinc commence à se volatiliser. Après refroidissement on traite successivement par les acides chlorhydrique, azotique et fluorhydrique qui laissent les cristaux de silicium.

Ces cristaux sont des octaèdres réguliers, souvent réunis en chapelets d'un gris d'acier, d'un éclat métallique, souvent irisés. Leur densité est 2,49. Ils fondent vers 1,200°. La chaleur spécifique du silicium cristallisé est, comme celle du carbone, beaucoup plus faible que celle qu'indique la loi de Dulong et Petit à la température ordinaire, mais elle augmente quand on élève la température (Weber).

Bore amorphe. — Par l'action des métaux alcalins sur l'acide borique, Gay-Lussac et Thenard, puis Deville et Wœhler ont obtenu une poudre brun verdâtre, qu'ils appelaient bore amorphe, mais qui contenait seulement de 30 à 75 p. 100 de bore pur.

M. Moissan (1) a préparé le bore amorphe pur en faisant réagir la poudre de magnésium sur un excès d'acide borique. Le mélange est placé dans un creuset de terre et chauffé au rouge vif au moyen du four Perrot. On obtient un mélange de bore, de borate de magnésie et de borure de magnésium. Par des lavages successifs à l'acide chlorhydrique, à l'eau distillée, à la potasse alcoolique et à l'acide fluorhydrique, on élimine le borate et la majeure partie du borure. En reprenant à nouveau par l'acide borique en fusion, on oxyde le reste du borure, et on obtient, après lavage, du bore amorphe contenant une faible quantité d'azoture. Lorsqu'on veut éviter ces traces d'azoture, il faut opérer dans l'hydrogène ou brasquer les creusets à l'acide titanique. On prépare alors le bore amorphe pur. C'est une poudre de couleur marron clair, tachant les doigts, agglomérable par la pression. Sa densité est 2,45. Sa chaleur spécifique entre 0° et 100° est égale à 0,307, nombre moitié moindre que celui qu'indique la loi de Dulong et Petit (Moissan et Gautier) (2).

Bore cristallisé ou adamantin. — Cette variété, découverte en

(1) C. R., CXIV.
(2) C. R., CXVI.

1856 par H. Deville et Wœhler, en réduisant l'acide borique par l'aluminium à une température très élevée dans un creuset en charbon des cornues protégé par un second creuset très réfractaire, se compose de cristaux jaunes ou noirs fort durs, mais qui contiennent toujours du carbone ou de l'aluminium. M. Hampe, en se plaçant dans des conditions un peu différentes, obtint d'autres produits analogues. M. Joly a déterminé exactement la nature de ces produits et montré que la réduction de l'acide borique par l'aluminium donne en définitive, suivant les conditions : 1° le borure $Bo^2 Al$ en lamelles hexagonales jaune d'or ; 2° le borure $Bo^{12} Al$ en grands cristaux lamellaires noirs ; 3° des cristaux quadratiques jaunes à éclat adamantin contenant du carbone et de l'aluminium ; 4° un ou plusieurs carbures de bore produits par la transformation à haute température des produits précédents en présence du charbon et de l'acide borique en excès.

ÉTATS ALLOTROPIQUES DES MÉTAUX

La plupart des propriétés des métaux varient notablement selon qu'ils ont été fondus, forgés, laminés, écrouis, recuits, précipités, etc. Ainsi la densité du fer forgé oscille entre 7,628 et 7,614, selon qu'il a été recuit entre le rouge sombre et le blanc. En général, l'écrouissage rapproche les particules métalliques et augmente la densité des corps en même temps que leur dureté et leur fragilité ; le recuit fait disparaître ces effets.

Ces changements de densité semblent dus à la différence des arrangements mécaniques des molécules du métal, phénomène que nous ne rapportons pas à l'allotropie.

Mais il existe d'autres phénomènes qui paraissent répondre à de véritables transformations moléculaires ; telle est la modification de l'étain sous l'influence d'un froid excessif ; telle est encore la modification produite dans le fer par l'action d'une haute température, et rendue manifeste par la variation anormale de la chaleur spécifique et de la conductibilité électrique, etc.

M. Berthelot a appliqué aux métaux des considérations analogues à celles qu'il a développées sur le carbone. On sait que les oxydes normaux d'un grand nombre de métaux, le peroxyde de fer et le bioxyde de manganèse, par exemple, soumis à une température croissante, perdent peu à peu leur oxygène et se métamorphosent en sous-oxydes dont la complication croît à mesure que l'élévation de température chasse plus d'oxygène. Ces sous-oxydes de moins en moins oxydés sont comparables

aux carbures de moins en moins hydrogénés qui se forment sous l'action d'une température croissante. Ces analogies conduisent à penser que certains métaux, dans leur état actuel, ne sont que les produits limites d'une série de condensations moléculaires.

ZINC

La chaleur semble produire une transformation moléculaire du zinc. Ce métal, cassant à la température ordinaire, devient ductile et malléable entre 100° et 150°, puis redevient cassant au-dessus de cette température.

Si on refroidit très lentement du zinc fondu, sa cassure est lamellaire et brillante; si on le refroidit brusquement, sa cassure est grisâtre et grenue, en même temps que sa densité est plus forte et sa malléabilité amoindrie.

La conductibilité électrique du zinc subit vers 350° un brusque changement d'allure, qui paraît l'indice d'une transformation moléculaire (Le Chatelier) (1).

FER

Le fer existe sous plusieurs états moléculaires très différents.

Ainsi un fil de fer qui se refroidit à partir du rouge clair diminue d'abord de longueur, puis vers le rouge sombre il s'allonge un peu, pour se raccourcir ensuite (Gore) (2). Inversement, pendant le chauffage il subit à cette même température un retrait passager et en opérant dans l'obscurité on voit le fil remonter du rouge sombre au rouge clair pendant l'allongement momentané (Barrett) (3).

(1) C. R., CXI.
(2) *Proceed of the Roy. Soc.*, 1869.
(3) *Philosoph. magaz.* (4), XLVI.

Les mesures thermiques de M. Pionchon (1) ont donné l'explication de ces anomalies. En déterminant la chaleur spécifique du fer jusque vers 1500°, il a constaté deux absorptions anormales de chaleur, l'une entre 660° et 720°, l'autre entre 1000° et 1050°. Le premier changement absorbe $0^c,28$ (pour Fe = 56,0), le second $0^c,34$.

M. Osmond a constaté que pendant le refroidissement du fer préparé par voie électrolytique, le thermomètre subit un premier arrêt vers 855° ; un ralentissement progressif se manifeste à partir de 750° et présente un premier maximum entre 737° et 720° et un deuxième maximum entre 708° et 702°. Il y a donc des dégagements de chaleur qui se produisent à certains points critiques. M. Le Chatelier a trouvé vers 830°, c'est-à-dire vers le point critique supérieur, un changement brusque dans la dilatation du fer doux ; l'apparition du magnétisme, qui n'existe pas aux hautes températures, coïncide à peu près avec ce point critique supérieur.

En somme, il existe au moins deux variétés de fer, l'un au-dessus du point critique supérieur (830° environ), l'autre au-dessous du point critique inférieur (720° environ).

La première variété s'obtient, soit en chauffant du fer électrolytique au-dessus de 855°, et en le refroidissant brusquement, soit en soumettant du fer à froid à une pression mécanique capable de produire une déformation permanente. M. Charpy a montré (C.R., CXVII), à propos de ce dernier cas, que, en soumettant une barre de fer à l'essai de traction et en construisant la courbe qui représente les allongements en fonction des efforts, cette courbe indique, au moment de la transformation, un allongement notable sous charge constante : résultat déjà

(1) *Ann. de chim. et phys.* (6), XI.

observé par MM. Mallard et Le Chatelier lors de la transformation isomérique de l'iodure de mercure par la pression. Sous cette forme le fer est dur et cassant.

La seconde variété est celle du fer électrolytique au-dessous de 720°. Elle est malléable. Cette variété domine dans les aciers refroidis lentement à partir du rouge et d'autant plus qu'ils se rapprochent du fer pur.

Les propriétés d'un échantillon de métal donné dépendent des proportions relatives des deux variétés qu'il contient. Le passage d'une variété à l'autre est d'ailleurs soit brusque et complet, soit progressif et incomplet, selon les matières étrangères (carbone, manganèse, etc.) que renferme le métal.

Ces modifications allotropiques du fer persistent peut-être dans ses composés, car M. Moissan (1), en étudiant les oxydes de fer, a observé qu'ils subissent des modifications profondes au voisinage de 700° (rouge sombre) et de 1000° (rouge blanc) : ce sont précisément les températures signalées par M. Pionchon.

Ainsi l'oxyde magnétique préparé à basse température a une densité de 4,86 et est attaquable par l'acide azotique concentré ; chauffé dans un gaz inerte, au-dessus de 1000° il prend une densité plus grande (5,09) et devient inattaquable par l'acide azotique.

De même, le protoxyde préparé au-dessous du rouge sombre est pyrophorique ; chauffé au-dessus de 1000° dans un gaz inerte, il cesse d'être pyrophorique. En rapprochant ces faits de ceux observés sur le fer libre, on est amené à penser que ce métal conserve la faculté de changer d'état jusque dans ses oxydes.

(1) *Ann. de chim. et phys.* (5), XXI.

NICKEL ET COBALT

Le nickel et le cobalt, qui se rangent à côté du fer par l'ensemble de leurs propriétés chimiques, paraissent subir des variations allotropiques tout à fait analogues à celles de ce métal.

M. Pionchon a reconnu, par ses mesures de chaleurs spécifiques, que comme le fer, mais à des températures fort différentes, le premier au voisinage de 300°, le second au voisinage de 900°, le nickel et le cobalt subissent des changements d'état. Cette modification, très nette pour le nickel, est un peu moins accusée pour le cobalt.

Ces changements d'état correspondent sans doute à la disparition des propriétés magnétiques de ces métaux. Les recherches de M. Berson (1) rendent cette coïncidence très vraisemblable pour le nickel.

Ces variations paraissent également se retrouver dans les composés de ces corps, d'après les expériences antérieures de M. Moissan sur les propriétés chimiques et spécialement les propriétés pyrophoriques des oxydes de la famille du fer.

ANTIMOINE

L'antimoine métallique est d'un blanc bleuâtre et cristallise dans le système rhomboédrique.

M. Gore (2) a observé que par l'électrolyse des solutions de chlorure, bromure et iodure de ce métal, on obtient des plaques

(1) *Ann. de chim. et phys.* (6), VIII.
(2) *Ann. Pogg.*, XCV. — *Philos. Magazine*, IX, 1855.

plus ou moins brillantes qui font explosion par le choc, le frottement ou l'élévation de température.

Ces précipités explosifs ont été regardés comme représentant une variété allotropique ; mais ils renferment toujours de 5 à 6 p. 100 du sel qui a servi à les former ; ce qui ne permet pas de considérer l'interprétation précédente comme établie.

Cependant les grandes analogies qui existent entre l'antimoine, d'une part, l'arsenic et le tellure, d'autre part, font soupçonner qu'il doit exister plusieurs états différents de l'antimoine.

ÉTAIN

L'étain, sous sa forme ordinaire, est un métal blanc, flexible, très malléable, d'une densité de 7,17 à 7,30. Sa chaleur spécifique est 0,0563.

Mais si on le refroidit à — 40°, il prend une texture cristalline, perd son état métallique pour devenir gris, perd sa ténacité et augmente de volume : sa densité s'abaisse au voisinage de 5,8, sa chaleur spécifique à 0,0545. Le choc active la transformation. Des barres d'étain expédiées par chemin de fer de Rotterdam à Moscou y arrivèrent à l'état d'octaèdres gris (Oudemans). Il suffit de chauffer l'étain ainsi modifié à 35° pour le voir se contracter et reprendre ses propriétés ordinaires. Cette modification a été observée par M. Fritsche (1) sur des boutons d'uniforme en étain à la suite d'un hiver rigoureux, et par M. Schertel (2) sur des médailles d'étain à peu près pur qui avaient séjourné plusieurs siècles dans une niche murée de la cathédrale de Freiberg.

(1) *Mém. de l'Acad. impér. de St-Pétersbourg*, XV. — *Ann. de chim. et de phys.* (4), XXVI. — Cf. Markownkioff. *Bull. soc. chim.*, XXXVII.

(2) *Journal fur prakt. Chem.*, XIX.

PLOMB

Le plomb sous sa forme ordinaire est gris bleuâtre; mais Wœhler, en électrolysant une solution d'azotate de plomb, vit se déposer au pôle négatif des cristaux de plomb rouge. Ces cristaux ne s'oxydent pas à l'air ; ils se dissolvent dans l'acide azotique chaud. Le perchlorure de fer les transforme en plomb gris. Ces cristaux n'ont pas été analysés. Ils représentent peut-être un hydrure de plomb ou quelque autre composé (et non pas une variété allotropique).

M. Schutzenberger a signalé une autre modification allotropique du plomb. Quand on électrolyse une dissolution de potasse dans une auge dont une des parois est une lame de plomb reliée au pôle positif, on voit d'abord l'hydrogène se dégager sur l'électrode négative de platine, et l'oxygène sur l'électrode positive. Mais bientôt le plomb se dépose sur la lame de platine en formant une éponge volumineuse.

Le métal amorphe lavé et séché dans le vide s'oxyde très rapidement à froid.

CUIVRE

Le cuivre ordinaire est très malléable, d'une densité comprise entre 8,92 et 8,95.

M. Schutzenberger (1) a découvert que le cuivre déposé par électrolyse de l'acétate est cassant, peu malléable, facile à pulvériser; sa densité est égale à 8. Mis en poudre au contact de l'air, il

(2) C. R., LXXXVI.

s'oxyde, devient irisé, puis bleu indigo en quelques minutes, et enfin noir. L'acide azotique faible l'attaque immédiatement en donnant du protoxyde d'azote, tandis que le cuivre ordinaire est à peine attaqué, et donne, quand il est attaqué par l'acide fort, du bioxyde d'azote. La chaleur ou le contact prolongé de l'acide sulfurique étendu transforme ce cuivre en cuivre ordinaire avec dégagement de chaleur.

ARGENT

M. Carey Lea (1) a obtenu, en précipitant l'argent de ses sels, des poudres d'aspects divers qu'il regarde comme constituant des variétés allotropiques du métal.

Selon lui, outre l'argent normal il existe trois autres formes, ou plutôt trois modifications d'une seconde forme, les différences entre ces trois formes étant bien moindres que leurs différences avec l'argent normal.

1° *L'argent allotropique soluble dans l'eau*, en solution aqueuse, est rouge foncé; à l'état solide et humide, noir, bleu ou vert; à l'état sec, bleu verdâtre brillant. On l'obtient en précipitant les sels d'argent par des solutions concentrées de citrate de fer. Il contient 97 p. 100 d'argent et 3 p. 100 de citrate de fer.

2° *L'argent allotropique insoluble dans l'eau* est rouge brun quand il est humide, bleu verdâtre brillant quand il est sec. Il dérive du précédent par changement spontané ou par l'action de certains sels. Les sulfates, citrates et nitrates alcalins précipitent l'argent soluble de ses solutions, mais il reste soluble. Les sulfates de magnésium, de cuivre, de fer, de nickel le précipitent

(1) *Amer. Journ. Sc.* (3), XXXVII et XXXVIII. — C. R., CXIII.

au contraire à l'état insoluble. Ce sel contient 98 p. 100 d'argent et 2 p. 100 de citrate de fer.

3° *L'argent allotropique couleur d'or* offre l'aspect bronzé à l'état humide, jaune d'or à l'état sec. Il n'existe qu'à l'état insoluble. On l'obtient en réduisant le tartrate d'argent par le tartrate de fer en solution diluée. Il contient environ 98 p. 100 d'argent et 2 p. 100 de tartrate de fer.

Ces trois variétés offrent des propriétés communes. Elles se réduisent aisément en poudre impalpable. Leur propriété caractéristique, d'après M. Carey Lea, est de former, quand on les laisse sécher en couche mince, des pellicules qui réfléchissent la lumière comme des miroirs parfaits. Ces pellicules, traitées par les sels haloïdes ou par l'hypochlorite de soude, donnent de superbes couleurs d'interférence.

Tels sont les faits décrits par M. Carey Lea. Il est permis de douter que les composés qu'il a découverts représentent de véritables états isomériques de l'argent. Ils contiennent, en effet, toujours de 2 à 3 p. 100 de matières étrangères, en sorte qu'il convient vraisemblablement de les regarder comme des composés complexes et condensés participant des propriétés de l'élément qui en constitue la masse principale, conformément aux faits connus dans l'histoire des divers charbons, et des variétés du fer et de l'acier. Entre ces composés condensés et les éléments purs, la transition des propriétés physiques et chimiques s'effectue par degrés insensibles par le mélange de combinaisons formées suivant la loi des proportions définies.

Selon M. Petersen (1), l'argent pourrait être précipité de ses sels sous plusieurs états. Il serait précipité du nitrate d'argent en poudre amorphe par le cuivre, en octaèdres microscopiques

(1) *Zeitschrift für Phys. Chem.*, VIII.

par le sulfate de fer. La densité des deux poudres serait la même et égale à 10,3. Le passage de la seconde forme à la première dégagerait $3^c,3$.

OR

L'or est précipité de ses combinaisons sous plusieurs formes, qui ne sont peut-être pas identiques. Leur poids spécifique est le même : il est égal à 19,4; mais l'or précipité du bromure différerait de l'or précipité du chlorure. Il y aurait dégagement de $3^c,2$ en passant du premier état au second, d'après les calculs de M. Thomsen (1); mais la nature véritable des réactions calorimétriques qui ont servi à calculer ce chiffre ne paraît pas établie avec une certitude complète.

PLATINE

Le platine se présente sous des aspects différents.

Le *platine fondu* est un métal blanc grisâtre, mou, ductile, malléable, d'une densité égale à 21,5. La densité du métal martelé s'élève à 21,7.

La *mousse ou éponge de platine* est une masse grise, spongieuse, qui s'obtient par calcination du chloroplatinate d'ammoniaque. On obtient du platine encore plus divisé en réduisant les sels de platine par une solution aqueuse d'acide formique.

On en rapproche souvent la matière désignée sous le nom de *noir de platine* : c'est une poudre noire, très divisée, que l'on prépare en réduisant le chlorure de platine dans un milieu alcalin. Mais cette poudre contient presque toujours de notables pro-

(1) *Thermoch Unters.*, III.

portions d'oxygène et se rapproche de la formule $Pt^6 O$; c'est donc un mélange de sous-oxydes plutôt que du platine proprement dit.

Ces diverses variétés de platine se distinguent par leur pouvoir absorbant pour les gaz. Le noir de platine possède au plus haut degré cette propriété à l'égard de l'hydrogène, sans doute à cause de l'oxygène qu'il renferme.

Mais le platine, réduit par l'acide formique, et la mousse de platine absorbent également l'hydrogène en proportion considérable, et même le platine comprimé ou fondu absorbe ce gaz, quoique plus faiblement. Leur pouvoir absorbant à l'égard de l'oxygène est au contraire minime.

Ces diverses variétés répondent peut-être à des états allotropiques véritables ; mais ce sujet a été peu approfondi jusqu'à présent.

L'iridium et les autres métaux analogues manifestent des états multiples, analogues à ceux du platine; mais on ne les a pas étudiés jusqu'ici au point de vue de l'allotropie.

CONCLUSIONS

Tels sont les principaux faits actuellement connus relativement à l'allotropie ou isomérie des corps simples.

Les modifications allotropiques s'obtiennent par des moyens variés, comme nous l'avons vu particulièrement en étudiant l'oxygène, le soufre et le phosphore. On peut les réaliser par l'action de la chaleur, de la lumière, de l'électricité, par les actions chimiques.

Comment peut-on expliquer qu'un même corps simple, sans rien perdre ni gagner en poids, acquière des propriétés nouvelles, ou perde ses propriétés anciennes ?

C'est ce qui serait fort difficile à comprendre, si l'on ne constatait pas que les transformations isomériques sont accompagnées de dégagement de chaleur. Les corps simples, en se transformant, gagnent ou perdent non pas une partie de leur poids, mais une partie de leur énergie. Deux états allotropiques diffèrent entre eux comme un corps solide et un corps liquide, par une certaine quantité de chaleur. Pour connaître un corps, il ne suffit pas de connaître sa nature et les éléments pondérables dont il se compose ; il faut encore tenir compte de la quantité de chaleur qu'il dégage ou absorbe dans ses réactions chimiques.

Quant aux modifications internes de structure qui se traduisent au dehors par les états allotropiques, on ne saurait sans doute, dans l'état actuel de la science, les fixer avec certitude pour tous les cas.

On peut dire cependant que, dans un grand nombre d'entre eux, ce mécanisme n'est autre que la polymérie, c'est-à-dire la combinaison des molécules des corps simples avec elles-mêmes.

C'est ainsi que l'ozone est de l'oxygène dont trois volumes sont condensés en deux. De même, la vapeur de soufre à 440° est un polymère tricondensé de la vapeur de soufre normale.

Les formes allotropiques du carbone paraissent également représenter des états multiples de condensation du carbone typique conçu comme gaz parfait : cette hypothèse rend compte du contraste entre la fixité du carbone et la volatilité de ses composés, de la diversité des chaleurs spécifiques des divers carbones, des anomalies thermiques de ses composés gazeux, etc.

Le silicium et le bore se rapprochent du carbone par leurs états multiples, leur chaleur spécifique anormale; ce sont sans doute aussi des corps condensés.

Plusieurs métaux, dans l'état où nous les observons, paraissent également être les produits de condensations successives.

En résumé, il n'est plus permis de considérer aujourd'hui les molécules des corps simples, tels que nous les connaissons à l'état libre, comme étant dans tous les cas le terme ultime de l'analyse.

L'étude de l'allotropie conduit à envisager un grand nombre d'entre eux dans l'état solide et même dans l'état gazeux, comme constitués par la réunion de molécules élémentaires plus simples. Ils ne se distinguent alors des corps composés que par l'identité des particules matérielles qui se combinent entre elles.

Beaucoup d'entre eux notamment sont comparables aux carbures polymères formés à partir des radicaux primitifs avec dégagement de chaleur, comme la benzine gazeuse, par exemple,

constituée par la condensation de trois molécules d'acétylène avec dégagement de 57^{c} par molécule d'acétylène.

Tels qu'ils existent à l'état libre, nos corps simples sont, dans un certain nombre de cas, des corps amortis, qui ont perdu une partie de l'énergie des véritables éléments primitifs. On s'explique ainsi que le carbone ne se combine avec l'oxygène qu'au rouge et avec l'hydrogène qu'à la température de l'arc électrique, qui détermine une dépolymérisation au moins partielle.

On se trouve amené à comparer les modifications allotropiques des corps simples aux modifications isomériques des corps composés et même à de véritables combinaisons, formées non plus par l'association de molécules différentes, mais par l'union de plusieurs molécules identiques. Cette comparaison nous entraîne ainsi presque nécessairement à soulever la question de la constitution des corps simples et de l'unité de la matière.

Observons d'abord qu'il existe de nombreux principes organiques isomères, tels que les deux propylènes gazeux, les essences de térébenthine et de citron, les acides tartriques droit, gauche et inactif, qui sont formés des mêmes éléments, unis dans les mêmes proportions, mais avec des arrangements différents ; ces corps sont susceptibles d'engendrer des combinaisons parallèles.

Or ce parallélisme entre les réactions des corps et de leurs composés, joint à l'identité de leurs poids atomiques, se retrouve dans le cas de certains corps simples, tels que le cobalt et le nickel ; comme si ces prétendus corps simples étaient formés eux aussi par les arrangements différents de matières élémentaires plus simples, mais identiques.

Et n'est-il pas naturel aussi de rapprocher ce cas curieux de celui du phosphore blanc et du phosphore rouge ? et de regarder

le nickel et le cobalt comme deux variétés allotropiques d'un même élément? Pourtant on n'a jamais réussi à transformer le nickel en cobalt ou réciproquement.

Ces rapprochements peuvent être poussés plus loin. A côté des éléments isomères, s'en trouvent d'autres dont les poids atomiques ne sont pas identiques, mais multiples les uns des autres.

Tel est le cas pour les corps de la famille de l'oxygène dont les propriétés chimiques sont très analogues. Le poids atomique du soufre est double de celui de l'oxygène, celui du sélénium en est presque quintuple, celui du tellure est à peu près quadruple de celui du soufre.

Ce cas rappelle celui des carbures polymères comme la benzine et l'acétylène, corps que nous savons d'ailleurs transformer les uns dans les autres par la chaleur ou l'électricité. Il rappelle de même les modifications polymériques de l'oxygène ou de la vapeur de soufre.

Pourquoi dès lors ne modifierait-on pas de même les corps simples qui offrent des relations numériques analogues?

On pourrait même étendre plus loin ces comparaisons en faisant intervenir les corps simples, dont le poids atomique est égal à la somme des poids de deux corps simples différents, comme si l'union de ces derniers donnait naissance à un nouveau corps simple différent de ses générateurs. On arriverait ainsi aux séries dites périodiques de Mendeleef, et l'on aboutirait à une classification des corps simples, fondée sur une loi de génération analogue à celle que les naturalistes de l'école transformiste invoquent pour la classification du règne animal et du règne végétal. De telles classifications ont été proposées dans ces dernières années.

A toutes les hypothèses de cet ordre, on n'a qu'une réponse à

faire actuellement : c'est qu'elles ne représentent guère qu'une pure spéculation de l'esprit et un jeu de combinaisons numériques. Jusqu'ici, en effet, aucun de nos corps simples n'a pu être décomposé. L'épreuve expérimentale, souvent tentée, n'a jamais réussi.

Les partisans des hypothèses sur la génération des éléments sont libres, il est vrai, de répondre qu'au commencement de ce siècle, la chaux et les alcalis. qui avaient résisté à tous les moyens de décomposition connus étaient regardés comme des éléments, mais que la découverte de la pile permit de les dissocier en éléments plus simples : dès lors rien n'empêche de penser qu'une invention analogue à celle de la pile nous fournira un moyen de réduire ces corps que nous regardons actuellement comme simples ; et nos vues actuelles sur les éléments sont des vues contingentes et provisoires.

Sans doute, mais il en est ainsi de la plupart des lois physiques, sinon même de toutes. L'expérience en pareille matière est le critérium suprême.

Il convient pourtant de faire ressortir une différence essentielle qui sépare en général les corps simples des corps composés ; c'est celle qui est tirée des chaleurs spécifiques (Berthelot). La quantité de chaleur nécessaire pour produire une même variation de température sur les carbures d'hydrogène polymérisés croît proportionnellement à leur poids moléculaire. Pour une molécule de benzine gazeuse, par exemple, il faut sensiblement trois fois autant de chaleur que pour une molécule d'acétylène, prise sous le même volume. Le contraire a lieu pour les corps simples multiples les uns des autres : pris sous le même volume gazeux, ou si l'on préfère sous leurs poids moléculaires respectifs, ils exigent la même

quantité de chaleur pour subir la même variation de température. Un litre d'hydrogène et un litre d'azote absorbent la même quantité de chaleur, bien que le second gaz soit 14 fois aussi lourd que le premier. Il y a donc là une propriété fondamentale qui paraît liée à la nature même des corps ; elle indique que si la formation des éléments actuels pouvait avoir lieu par condensation allotropique de quelques-uns ou même d'un seul d'entre eux, cette formation serait accompagnée par des phénomènes d'un ordre différent de ceux que l'on observe dans les formations des corps polymères.

Cette même question de la polymérie se retrouve avec une généralité plus grande, et aussi avec un caractère de plus en plus hypothétique, dans la théorie d'après laquelle tous les corps simples actuels représenteraient les états inégaux de condensation d'une même manière fondamentale.

On sait quelles discussions a suscitées l'opinion de Proust d'après laquelle tous les poids atomiques seraient des multiples de celui de l'hydrogène. Les recherches de Dumas et de Stas ont obligé à abandonner cette théorie comme n'étant pas conforme à la mesure rigoureuse des poids atomiques.

Mais sans chercher à trouver dans l'un des éléments actuellement connus le générateur de tous les autres, ne pouvons-nous pas invoquer, en faveur de l'hypothèse d'une matière unique inégalement condensée, les faits que nous a révélés l'étude du carbone ? Ce corps se présente à l'état libre sous des formes très variées ; il engendre des séries de composés qui répondent dans une certaine mesure à ces états fondamentaux, au même titre que les composés d'un élément répondent à cet élément. En somme, le carbone, sous ses divers états, représente à lui seul toute une famille d'éléments.

L'oxygène, le soufre, le sélénium, le tellure pourraient représenter aussi bien les états divers d'un même élément. Il est vrai qu'on n'a pas réussi à les transmuter. Mais l'ozone, corps doué de propriétés si curieuses,et comparable à un véritable élément, n'a-t-il pas été formé réellement au moyen de l'oxygène ?

Des considérations tirées d'ordres très divers viennent à l'appui de ces vues sur la décomposition possible des corps réputés simples.

Les expériences de MM. Berthelot et Vieille et celles de MM. Mallard et Le Chatelier sur la chaleur spécifique des éléments gazeux à haute température ont montré que, sous l'influence de la chaleur, ces gaz éprouvent une désagrégation intime, indice d'une sorte de dislocation des molécules en particules plus simples.

Les recherches spectrales de M. Lockyer lui ont fait admettre qu'à des températures très élevées les corps simples se dissocient en éléments nouveaux.

De telles hypothèses échappent encore au contrôle de l'expérience directe. Aussi n'y insisterons-nous pas davantage. Mais quelque incertaines qu'elles soient,il était nécessaire de les mentionner,car il n'est peut-être pas de problème chimique qui nous y amène aussi logiquement que celui de l'allotropie.

TABLE DES MATIÈRES

IMPRIMERIE LEMALE ET Cie, HAVRE